

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND #2

EP 00/3852

**PRIORITY DOCUMENT**  
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
 COMPLIANCE WITH  
 RULE 17.1(a) OR (b)



4

REC'D 14 JUN 2000	
WIPO	PCT

## Bescheinigung

Die DORUS Klebtechnik GmbH + Co KG in Bopfingen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Thermoplastisches Verbundmaterial"

am 7. Mai 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 08 J, C 08 L und B 32 B der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 11. April 2000

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 21 209.0

Agurke

7. Mai 1999  
H41475 KA/Fl/mh

5

### Thermoplastisches Verbundmaterial

Die Erfindung betrifft ein thermoplastisches Verbundmaterial, enthaltend ein  
10 organisches Fasermaterial oder ein Gemisch aus zwei oder mehr organischen  
Fasermaterialien, sowie ein thermoplastisches Bindemittel. Weiterhin betrifft die  
Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines solchen thermoplastischen  
Verbundmaterials. Die Erfindung betrifft die Verwendung eines solchen  
Verbundmaterials zur Beschichtung von Oberflächen von Gegenständen, sowie die  
15 damit beschichteten Gegenstände. Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein  
Klebstoff, der zur Verbindung des Verbundmaterials mit dem zu beschichtenden  
Gegenstand dient.

Verbundmaterialien, auch Verbundwerkstoffe genannt, sind Werkstoffe, die durch  
20 Einlagerung eines beispielsweise in Form von Fasern vorliegenden Grundwerkstoffs  
in einen zweiten Stoff (die Matrix) entstehen. Dabei werden bestimmte  
Eigenschaften (beispielsweise mechanische Eigenschaften,  
Oberflächeneigenschaften, oder bestimmtes Verhalten gegenüber äußeren  
Einflüssen) des eingelagerten Stoffes für den Verbundwerkstoff genutzt. Der  
25 Grundwerkstoff kann dabei in seinem Mengenverhältnis zur ihn umschließenden  
Matrix weit variieren. So beträgt der Matrixanteil in Holzwerkstoffen, zu denen  
beispielsweise die bekannten Preßspanplatten gehören, in der Regel lediglich 10 - 15  
%. Demgegenüber kann der Matrixanteil in faserverstärkten Kunststoffen,  
beispielsweise in glasfaserverstärkten Kunststoffen, bedeutend höher liegen, etwa  
30 bei über 70 oder über 80 %.

Häufig gelingt es, dem Verbundwerkstoff durch geeignete Wahl von Grundwerkstoff und Matrix bestimmte Eigenschaften des Grundwerkstoffs zu verleihen, die mit bestimmten Eigenschaften der Matrix gepaart sind. So kann beispielsweise die Verwendung von Glas- oder Naturstoffasern in duromeren Kunststoffen eine Übertragung der Zugfestigkeit der Fasern auf die Kunststoffmatrix bewirken, die ihrerseits wiederum Vorteile bezüglich Formgebung, Formstabilität und Verarbeitbarkeit zum Verbundwerkstoff beisteuert.

Häufig dient die Herstellung von Verbundwerkstoffen dazu, aus Nebenprodukten, die bei der Verarbeitung eines bestimmten Grundwerkstoffs anfallen, ein Material herzustellen, das charakteristische Eigenschaften des Grundwerkstoffs aufweist. Das entsprechende Verbundmaterial läßt sich dann in der Regel zumindest als Ersatzmaterial für den Grundwerkstoff einsetzen, und erlaubt damit eine "stoffbezogene" Verwertung der Grundwerkstoffabfälle bzw. -nebenprodukte. Dies ist beispielsweise bei der Verwertung von Holzabfällen in Preßspanplatten der Fall. Ein weiteres Beispiel für eine stoffbezogene Verwertung von Abfallprodukten stellt die Verarbeitung von Beschneide- und Stanzabfällen aus der Leder- und Schuhproduktion zu Lederfaserwerkstoffen dar.

Lederabfälle können zerfasert werden und lassen sich dann zu Lederfaserwerkstoffen (LEFA) verarbeiten. Bei LEFA handelt es sich um in der Regel einschichtige Flächengebilde aus Lederfasern und Bindemitteln. Schon Ende der dreißiger Jahre wurden LEFA-Platten in der Schuhindustrie eingesetzt, beispielsweise zur Herstellung von Hinterkappen, Brand- und Zwischensohlen, Hausschuhsohlen, Absätzen und Rahmen. In geringem Umfang wurden die LEFA-Werkstoffe auch für technische Lederdichtungen eingesetzt.

Neben Eigenschaften wie Flexibilität und Strapazierbarkeit, die Leder für eine Anwendung in der Schuh- oder Täschnerwarenindustrie qualifizieren, wird Leder zunehmend in anderen Bereichen eingesetzt, in denen hauptsächlich die dekorativen

Merkmale des Leders zum Tragen kommen. Die Verwendung von Leder als Oberflächenmaterial für Möbelfronten, Wand- oder Deckenpaneelen oder anderen Gebrauchsgegenständen war bislang jedoch schwierig oder sogar unmöglich. Insbesondere war die Verwendung von Leder als Oberflächenmaterial für  
5 Gegenstände mit einer dreidimensionalen Reliefstruktur nur unter erheblichem Aufwand realisierbar.

Da Leder keine thermoplastischen Eigenschaften aufweist, ist es als Oberflächenbeschichtungsmaterial nur bedingt einsetzbar. Insbesondere ist es  
10 schwierig, wechselnde dreidimensionale Reliefstrukturen in einem rationellen Verfahren mit einer glatten Lederoberfläche zu versehen.

Solche rationellen Verfahren zur Beschichtung von reliefartigen Oberflächen von Formkörpern sind beispielsweise aus der Folienbeschichtungsindustrie bekannt.  
15 Hierbei wird in der Regel ein Formkörper (Gegenstand) mit einer thermoplastischen Kunststoffolie beschichtet, indem Formkörper und Kunststoffolie auf eine Temperatur oberhalb der Fließübergangsgrenze der Kunststoffolie erhitzt werden und die Folie auf geeignete Weise (beispielsweise durch Anlegen eines Vakuums zwischen Formkörper und Kunststoffolie) auf den Formkörper aufgezogen wird  
20 (Tiefziehverfahren). In der Regel sorgt ein Klebstoff für eine dauerhafte Verbindung zwischen Kunststoffolie und Formkörper.

Ein solches, rationell mit maschineller Unterstützung ausführbares Verfahren erfordert jedoch eine thermoplastische Kunststoffolie als Beschichtungsmaterial.  
25 Bislang war es aber nicht möglich, lederähnliche Ersatzmaterialien, beispielsweise LEFA, so auszurüsten, daß sie zum einen die thermoplastischen Eigenschaften aufweisen, die für einen Einsatz in Tiefziehverfahren notwendig sind, und zum anderen trotzdem lederähnliche Oberflächeneigenschaften besitzen.

30 Die WO 98/50617 betrifft ein thermoplastisches Verbundmaterial, das

beispielsweise Leder und ein Bindemittel enthält, wobei das Bindemittel Polyacrylate aus mindestens einer wäßrigen anionischen Polyacrylatdispersion und mindestens einer wäßrigen kationischen Polyacrylatdispersion enthält. Die beschriebenen Verbundmaterialien weisen den Nachteil einer begrenzten Kohäsion auf, so daß beispielsweise bei einer Anwendung der beschriebenen Verbundstoffe in Tiefziehverfahren nur begrenzte Profiltiefen (Radien) ohne Reißen des Verbundstoffs beschichtbar sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, einen Verbundwerkstoff zur Verfügung zu stellen, der weitgehend die Eigenschaften der als Grundwerkstoff eingesetzten Naturfasern aufweist, sich andererseits jedoch durch seine thermoplastischen Eigenschaften zur Verarbeitung in modernen Tiefziehverfahren eignet, ausreichende Kohäsion zur rißfreien Beschichtung und Überbrückung großer Profiltiefen aufweist und darüber hinaus möglichst einfach herzustellen ist.

Weiterhin war es Aufgabe der Erfindung einen Klebstoff zur Verfügung zu stellen, mit dem sich der thermoplastische Verbundwerkstoff im Rahmen einer maschinellen Verarbeitung fest und dauerhaft mit einer Vielzahl von Oberflächen verbinden läßt.

Es wurde nun gefunden, daß sich ein thermoplastisches Verbundmaterial erhalten läßt, das organische Fasern, insbesondere Lederfasern, und ein thermoplastisches Bindemittel als Matrixmaterial enthält, wenn als Matrixmaterial ein thermoplastisches Bindemittel eingesetzt wird, das mindestens 10 Gew.-% eines Polymeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyurethanen, Polyestern, Polyamiden, Polyolefinen, Polyvinylestern, Polyethern, Polystyrolen, Styrol-Olefin-Copolymeren, Polyacrylaten oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, oder Gemischen oder Copolymeren aus zwei oder mehr der genannten Polymeren enthält, wobei das Matrixmaterial nicht ausschließlich aus zwei Polyacrylaten besteht.

Das aus den genannten Polymeren erhältliche thermoplastische Verbundmaterial

weist vorzugsweise eine Fließübergangsgrenze von etwa 70 bis etwa 130°C auf.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein thermoplastisches Verbundmaterial, enthaltend

5

- a) mindestens 15 Gew.-% eines organischen Fasermaterials oder eines Gemischs aus zwei oder mehr organischen Fasermaterialien als Komponente A

und

10

- b) mindestens 15 Gew.-% eines thermoplastischen Bindemittels als Komponente B,

wobei das Bindemittel mindestens 10 Gew.-% eines Polymeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyurethanen, Polyestern, Polyamiden, Polyolefinen, Polyvinylestern, Polyethern, Polystyrolen, Styrol-Olefin-Copolymeren, Polyacrylaten oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, oder Gemischen oder Copolymeren aus zwei oder mehr der genannten Polymeren, enthält, wobei das Bindemittel nicht ausschließlich aus zwei verschiedenen Polyacrylaten besteht.

20 Als Komponente A des thermoplastischen Verbundmaterials ist jedes beliebige organische Fasermaterial geeignet, das dem thermoplastischen Verbundmaterial die vom Anwender gewünschten Eigenschaften, beispielsweise ein bestimmtes Aussehen oder einen bestimmten Griff, verleiht. Unter organischem Fasermaterial werden im Sinne der vorliegenden Erfindung sowohl natürlich gewonnene oder natürlich gewinnbare Fasern als auch synthetisch hergestellte Fasern verstanden, 25 solange sie auf einer "organischen Basis" beruhen. Nicht zum organischen Fasermaterial zählen daher beispielsweise Fasern wie Asbest, Glasfasern oder Kohlefasern.

30 Weiterhin wird im Rahmen des vorhergehenden Textes nicht zwischen Materialien

unterschieden, die in der Natur bereits in faserförmigen Zustand vorkommen und solchen, die erst durch einen bestimmten Behandlungsschritt in eine faserige Struktur überführt werden müssen. Desgleichen sind im Sinne der Erfindung unter den natürlichen Materialien sowohl pflanzliche als auch tierische organische Fasermaterialien geeignet.

Üblicherweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Kunststofffasern, Pflanzenfasern oder tierische Fasern eingesetzt.

10 Zu den geeigneten Naturfasern zählen beispielsweise tierische Fasern, wie Wolle, Haare oder Seide. Ebenso einsetzbar sind Pflanzenfasern, beispielsweise Baumwolle, Kapok, Flachs, Hanf, Jute, Kenaf, Ramie, Ginster, Manila, Kokos oder Sisal. Geeignete Kunststofffasern aus natürlichen Polymeren sind Cupro-, Viskose-, Modal-, Acetat-, Triacetat- sowie Proteinfasern oder Alginatfasern oder Gemische  
15 aus zwei oder mehr der genannten Fasern.

Geeignete Fasern aus synthetischen Polymeren sind beispielsweise Polyacryl-, Polymethacryl-, Polyvinylchlorid-, flourhaltige Polymerfasern, Polyethylen-, Polypropylen-, Vinylacetat-, Polyacrylnitril-, Polyamid-, Polyester- oder  
20 Polyurethanfasern.

Besonders bevorzugt ist es jedoch als organisches Fasermaterial Lederfasern einzusetzen. Zur Gewinnung dieser Fasern werden Lederabfälle mit einem geeigneten Verfahren zerfasert und zerkleinert, so daß sich die gewonnenen Fasern  
25 anschließend im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Gewinnung eines thermoplastischen Verbundmaterials mit lederähnlichen Eigenschaften einsetzen lassen.

Die Lederfasern lassen sich grundsätzlich aus jeder Art von Lederabfällen gewinnen.  
30 Es kann sich dabei sowohl um chromgegerbte als auch um vegetabil gegerbte Leder

handeln. Im Rahmen der Erfindung einsetzbare Lederarten sind beispielsweise Boxleder, wie Rindbox, Kalb- oder Mastbox, Schleifbox, Chevreu-Leder, Velourleder, Samtziegenleder, Sandalenleder, Unterleder, Futterleder, Nappaleder, Velourleder, Handschuhleder, Wildleder, Vachette-Leder, Blankleder, sowie  
5 technisches Leder, Putzleder, Hutbandleder oder Transparentleder.

In Abhängigkeit vom gewünschten dekorativen oder mechanischen Effekt wird das organische Fasermaterial auf eine gestreckte Länge von etwa 0,1 bis 15 mm zerkleinert. Insbesondere beim Einsatz von Lederfasern bietet sich eine Länge von  
10 etwa 0,5 bis 13 mm, bevorzugt etwa 1 bis etwa 10 mm und besonders bevorzugt etwa 3 bis etwa 8 mm Faserlänge an. Die Faserlänge wird dabei im gestreckten Zustand der Faser gemessen, je nach Ausgangsmaterial und Zerkleinerungsart kann es selbstverständlich vorkommen, daß die Faser ohne äußere Beeinflussung eine unregelmäßig gekrümmte Form einnimmt.

15 Die Komponente A ist im erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterial in einer Menge von mindestens etwa 10 Gew.-% als Grundwerkstoff enthalten. Mit steigendem Anteil an A nimmt das thermoplastische Verbundmaterial zunehmend die Eigenschaften des organischen Fasermaterials an. Je nach gewünschtem Effekt  
20 kann es daher vorteilhaft sein, beispielsweise mindestens 20 Gew.-% oder mindestens etwa 25 Gew.-% der Komponente A im erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterial einzusetzen. Gegebenenfalls kann der Anteil des organischen Fasermaterials jedoch auch größer sein, beispielsweise etwa 30 Gew.-%, 35 Gew.-%, 40 Gew.-%, 45 Gew.-% oder sogar mehr als etwa 50 Gew.-%, wobei  
25 Anteile von beispielsweise 55 Gew.-% oder sogar 60 Gew.-% und mehr möglich sind. Besonders bevorzugt liegt der Anteil an Fasermaterialien bei etwa 15 bis etwa 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt bei etwa 25 bis weniger als etwa 45 Gew.-%.

Vorzugsweise sind im erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterial als  
30 Komponente A Lederfasern enthalten.



Um das thermoplastische Verbundmaterial mit den zur weiteren Verarbeitung erforderlichen thermoplastischen Eigenschaften auszustatten, enthält das thermoplastische Verbundmaterial ein thermoplastisches Bindemittel als  
5 Komponente B.

Unter "Bindemittel" werden im Rahmen des vorliegenden Textes polymere Verbindungen verstanden, die als Matrix im Verbundmaterial dienen. Als Bindemittel werden in der Regel polymere Materialien mit einem Molekulargewicht  
10 von mehr als etwa 1000 eingesetzt, vorzugsweise liegt das Molekulargewicht jedoch höher.

Das Molekulargewicht ( $M_n$ ) der im Bindemittel vorliegenden Polymeren liegt vorzugsweise zwischen etwa 10.000 und etwa 1.000.000, besonders bevorzugt  
15 zwischen etwa 20.000 und etwa 300.000 und insbesondere bevorzugt zwischen etwa 50.000 und etwa 150.000.

Im Rahmen des vorliegenden Textes steht der Begriff "Bindemittel" für die Gesamtheit des polymeren Matrixmaterials, unabhängig davon, aus wievielen  
20 polymeren Komponenten es besteht und wieviele verschiedene Zubereitungen, enthaltend die das Bindemittel konstituierenden Polymeren, zu seiner Herstellung benötigt wurden.

Die Molekulargewichtsverteilung der Polymeren, wie sie beispielsweise durch  
25 Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt werden kann, muß nicht monomodal sein. Gegebenenfalls kann das thermoplastische Bindemittel auch eine bi- oder höhermodale Verteilung aufweisen.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterials wird  
30 ein Bindemittel eingesetzt, das mindestens 10 Gew.-% eines Polymeren ausgewählt

aus Polyurethanen, Polyestern, Polyamiden, Polyolefinen, Polyvinylestern, Polyetheren, Polystyrolen, Styrol-Olefin-Copolymeren, Polyacrylaten oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, oder Gemischen oder Copolymeren aus zwei oder mehr der genannten Polymeren enthält, wobei das Bindemittel nicht ausschließlich aus  
5 zwei Polyacrylaten besteht.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden zur Herstellung der thermoplastischen Verbundmaterialien Bindemittel eingesetzt, die mindestens zwei verschiedene Polymere enthalten. Unter "zwei verschiedenen Polymeren" werden im  
10 Rahmen der vorliegenden Erfindung zwei Polymertypen verstanden, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung, d.h., in der Art der am Aufbau der polymeren beteiligten Monomeren oder, wenn zwei oder mehr Monomeren am Aufbau des Polymeren beteiligt sind, im Verhältnis der Monomeren untereinander, oder in  
15 beidem, unterscheiden. Es ist dabei unerheblich, ob das einzelne Polymere thermoplastische Eigenschaften aufweist, solange das Gemisch aus zwei verschiedenen Polymeren eine entsprechende Thermoplastizität besitzt.

Als Polyurethane sind im Rahmen der vorliegenden Verbindung alle Polymeren zu verstehen, die wenigstens zwei Urethangruppen im Polymerrückgrat aufweisen. Als  
20 Polyurethane sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle dem Fachmann auf dem Gebiet der Polyurethanchemie bekannten thermoplastischen Polyurethane geeignet, insbesondere solche Polyurethane, wie sie üblicherweise im Rahmen der Herstellung thermoplastischer Formkörper, insbesondere von Folien, oder zur thermoplastischen Beschichtung von Oberflächen eingesetzt werden. Geeignet sind  
25 beispielsweise Polyesterpolyurethane oder Polyetherpolyurethane, wie sie durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit entsprechenden polyfunktionellen Alkoholen, insbesondere difunktionellen Alkoholen, beispielsweise difunktionellen Polyetheren wie Polyethylenoxid, zu Polyether- oder Polyesterpolyolen und anschließender Umsetzung der entsprechenden Polyether- oder Polyesterpolyole mit di- oder  
30 polyfunktionellen Isocyanaten erhältlich sind.

Als Polyester sind im Rahmen der vorliegenden Verbindung alle Polymeren zu verstehen, die wenigstens zwei Estergruppen und keine Urethangruppen im Polymerrückgrat aufweisen. Als Polyester sind im Rahmen der vorliegenden  
5 Erfindung alle dem Fachmann bekannten thermoplastischen Polyester geeignet, insbesondere solche Polyester, wie sie üblicherweise im Rahmen der Herstellung thermoplastischer Formkörper, insbesondere von Folien, oder zur thermoplastischen Beschichtung von Oberflächen eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Polyester wie sie durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit entsprechenden  
10 polyfunktionellen Alkoholen, insbesondere difunktionellen Alkoholen, beispielsweise difunktionellen Polyethern wie Polyethylenoxid erhältlich sind.,

Zur Herstellung entsprechender Polyurethane oder Polyester geeignete Verbindungen werden weiter unten genannt.

15

Als Polyamide sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle thermoplastischen Polyamide, wie sie durch Umsetzung geeigneter Di- oder Polycarbonsäuren mit entsprechenden Aminen erhältlich sind.

20 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Polyolefine sind beispielsweise durch radikalische oder koordinative Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen, insbesondere von Ethylen oder Propylen erhältlich.

Als Polyvinylester sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere die  
25 Polymere des Vinylacetats geeignet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Polyether sind beispielsweise Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polybutylenoxid oder Polytetrahydrofuran, insbesondere mit einem Molekulargewicht von mehr als etwa 5.000.

30

Als Polystyrole sind beispielsweise die Polymeren von Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol geeignet.

5 Ebenfalls als Polymere zum Einsatz im Bindemittel des erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterials geeignet sind die Styrol-Olefin-Copolymeren, wie sie durch Copolymerisation von Styrol mit mono- oder Diolefinen, insbesondere Butadien, erhältlich sind. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Styrol-Butadien-Copolymere eingesetzt, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Kagetex LBS 3565 oder Kagetex LBS 3060 von der Firma  
10 Kautschukgesellschaft oder unter der Bezeichnung Intex 131 von der Firma Enichem oder unter der Bezeichnung 28 W 20 von der Firma Synthomerchemie erhältlich sind.

Als Polyvinylester eignen sich die Polymerisate der Ester ungesättigter Alkohole mit  
15 entsprechenden Carbonsäuren. Geeignete ungesättigte Alkohole sind beispielsweise die ungesättigten aliphatischen Alkohole mit 2 bis etwa 22 C-Atomen, insbesondere mit 2 bis etwa 8 C-Atomen. Als Carbonsäuren eignen sich die linearen und verzweigten Alkansäuren mit 2 bis etwa 22 C-Atomen, insbesondere mit 2 bis etwa 8 C-Atomen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird  
20 Polyvinylacetat eingesetzt. Geeignete Polyvinylacetate sind beispielsweise unter der Bezeichnung Vinnapas D50 von der Firma Wacker, Mowilith D 60 von der Firma Clariant oder Vinnamul 60 044, Vinnamul 9300, Vinnamul 9960 oder Vinnamul 84125 von der Firma Vinnamul (NL) erhältlich.

25 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundstoffe werden vorzugsweise Polymere eingesetzt, die in Form einer wäßrigen Dispersion vorliegen. Es kann sich dabei um anionisch stabilisierte oder kationisch stabilisierte Polymerdispersionen handeln. Die Stabilisierung der Dispersion kann beispielsweise durch selbstemulgierbare Polymere bewirkt sein, d.h., durch Polymere, die entsprechende  
30 hydrophile Gruppen tragen, beispielsweise Carbonsäuregruppen oder

Aminogruppen. Es sind jedoch ebenso Dispersionen einsetzbar, deren Stabilität durch geeignete anionische oder kationische Dispergatoren oder Emulgatoren bewirkt wird.

- 5 Die Begriffe "Polyacrylat" oder "Polyacrylate", wie sie im Rahmen des vorliegenden Textes benutzt werden, beziehen sich im folgenden sowohl auf Polymere oder Copolymere der Acrylsäure und/oder ihrer Derivate als auch auf Polymere oder Copolymere der Methacrylsäure und/oder ihrer Derivate.
- 10 Polyacrylate lassen sich herstellen, indem Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder Derivate von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, beispielsweise deren Ester mit mono- oder polyfunktionellen Alkoholen, jeweils alleine oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon, auf bekannte Weise, beispielsweise radikalisch oder ionisch, polymerisiert werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden
- 15 Polyacrylate in anionischer Dispersion, wie sie beispielsweise durch Emulsionspolymerisation der entsprechenden Monomeren und Comonomeren erhältlich sind, bevorzugt. Wäßrige anionische Dispersionen enthalten zum Emulgieren in der Regel beispielsweise die Natrium-, Kalium- und/oder Ammoniumsalze langkettigen, aliphatischer Carbonsäuren und/oder Sulfonsäuren,
- 20 Ebenso geeignet sind jedoch auch Alkali-C<sub>10-18</sub>-alkylsulfate, oxethylierte und sulfatierte und/oder sulfonierte langkettige, aliphatische Alkohole oder Alkylphenole sowie Sulfodicarbonsäureester.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können als Polyacrylate Homopolymere

25 oder Copolymere eingesetzt werden, die neben den Acrylsäureestern (Acrylaten) noch Styrol, Acrylnitril, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und/oder Butadien aufweisen.

Als Monomere kommen bei der Herstellung der Polyacrylate insbesondere

30 Methacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat,

Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder Laurylacrylat in Frage. Gegebenenfalls können als weitere Monomere noch Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid oder Methacrylamid in geringen Mengen bei der Polymerisation zugegeben werden.

- 5 Gegebenenfalls können noch weitere Acrylate und/oder Methacrylate mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen bei der Polymerisation anwesend sein. Beispielsweise sind dies Maleinsäure, Itaconsäure, Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Triethylenglycoldiacrylat, Tetraethylenglycoldiacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Propylenglycolmethacrylat, Butandiolmonoacrylat, Ethyldiglycolacrylat sowie, als sulfonsäuregruppentragendes Monomeres, beispielsweise 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure.

Besonders bevorzugt sind Acrylester-Vinylester-Copolymere, Acrylester-Styrol-Copolymere oder Acrylester-Methacrylester-Copolymere. Besonders bevorzugt und  
15 zum Einsatz in den erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterialien geeignet sind Polyacrylat-Dispersionen, wie sie unter dem Markennamen Acronal® von der BASF AG, Ludwigshafen, vertrieben werden, insbesondere die Produkte Acronal® 500 D und Acronal® S312 D.

- 20 In der Regel weisen anionische Polyacrylatdispersionen lediglich eine Polymersorte auf. Sollen zwei unterschiedliche Polyacrylate aus anionischen Dispersionen verwendet werden, so ist es in der Regel erforderlich zwei verschiedene anionische Dispersionen einzusetzen, die das jeweilige Polymere in dispergierter Form enthalten. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch unerheblich, ob die  
25 vorzugsweise in der Matrix enthaltenen verschiedenen Polyacrylate in einer einzigen Dispersion vorliegen, oder ob sie aus zwei oder mehr unterschiedlichen Dispersionen erhalten werden.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält  
30 das als Komponente B eingesetzte Bindemittel mindestens zwei der oben genannten

Polymeren, wobei der Anteil der beiden Polymeren am gesamten Bindemittel, also an der gesamten Komponente B insgesamt mindestens etwa 10 Gew.-%, beispielsweise mindestens etwa 20 Gew.-%, mindestens etwa 30 Gew.-% oder mindestens etwa 40 Gew.-% oder mehr, beispielsweise mindestens etwa 50 bis etwa 5 70 Gew.-% oder bis etwa 80 Gew.-%, beträgt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das als Komponente B eingesetzte Bindemittel neben zwei der oben genannten Polymertypen zusätzlich nur ein Polyacrylat oder kein Polyacrylat.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Bindemittel mindestens ein Polyvinylacetat und mindestens ein Styrol-Butadien-Copolymeres, insbesondere ein solches Block-Copolymeres.

15 Es hat sich weiterhin gezeigt, daß die thermoplastischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterials durch die Wahl von Polyacrylaten mit einer geeigneten Mindestfilmbildetemperatur beeinflusbar sind. Die Mindestfilmbildetemperatur eines Polymeren ist die tiefste Temperatur bei der eine Dispersion nach Verdampfen des Wassers gerade noch einen 20 zusammenhängenden Film bildet. Sie liegt nahe bei der Glasübergangstemperatur  $T_g$  des Polymeren und bestimmt mit der Filmbildung eine der wichtigsten anwendungstechnischen Eigenschaften einer Polymerdispersion. Die Mindestfilmbildetemperatur (MFT) wird in der Regel nach DIN 53787 bestimmt. Als Meßgerät dient eine Metallplatte, an die ein Temperaturgradient angelegt wird. 25 Beobachtet wird, bei welcher Temperatur der Film beginnt rissig zu werden oder wo der sogenannte Weißpunkt liegt, an dem der trübe Film klar zu werden beginnt.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist mindestens eines der Polymeren eine MFT von bis zu 30°C auf.

30

Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist mindestens eines der Polymeren eine MFT von etwa bis zu 5°C und mindestens ein weiteres Polymeres eine MFT von etwa 15°C bis etwa 25°C auf.

- 5 Der gesamte Anteil der Komponente B am thermoplastischen Verbundmaterial beträgt vorzugsweise mindestens etwa 20 Gew.-%. Es kann vorteilhaft sein, beispielsweise zur gezielten Eigenschaftsänderung, wenn das thermoplastische Verbundmaterial mindestens etwa 30 Gew.-% oder mindestens etwa 40 Gew.-% oder mehr der Komponente B enthält, beispielsweise mindestens etwa 50 bis  
10 mindestens etwa 80 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Anteil der Komponente B am gesamten thermoplastischen Verbundmaterial etwa 50 bis etwa 75 Gew.-%.

- Neben dem organischen Fasermaterial als Komponente A und dem  
15 thermoplastischen Bindemittel als Komponente B, kann das erfindungsgemäße thermoplastische Verbundmaterial noch weitere Komponenten, vorzugsweise in einem Anteil bis zu etwa 20 Gew.-%, aufweisen. Hierzu zählen beispielsweise anorganische Salze, kationische Polymere, Konservierungsmittel, Farbstoffe, natürliche und/oder synthetische Fette, Paraffine, natürliche und/oder synthetische  
20 Öle, Silikonöle sowie ionische und/oder nichtionische Tenside.

Als anorganische Salze werden vorzugsweise Salze des Aluminiums oder des Kupfers eingesetzt, besonders bevorzugt ist hierbei das Aluminiumsulfat.

- 25 Die anorganischen Salze werden in der Regel im Rahmen des Herstellungsverfahrens, das im weiteren Verlauf des vorliegenden Textes noch beschrieben wird, zum Ausfällen (zur Koagulation) des polymeren Bindemittels eingesetzt. In der Regel wird der größte Anteil des Metallsalzes mit der wäßrigen Phase aus dem Verbundwerkstoff entfernt, ein geringer Rest kann jedoch im  
30 Verbundmaterial verbleiben.



Als kationische Polymere oder kationisch geladene Polymere werden Polymere bezeichnet, die auf dem Polymerrückgrat oder auf am Polymerrückgrat kovalent gebundenen Seitengruppen positive Ladungen tragen.

5

Kationische Ladungen lassen sich auf ein Polymeres durch Anbringen geeigneter kationischer Gruppen aufbringen. Unter "kationischen Gruppen" werden Gruppen verstanden, die entweder eine positive Ladung tragen oder durch eine einfache Reaktion, beispielsweise eine Quaternisierung, in eine kationische Ladung tragende Gruppe überführbar sind. In der Regel handelt es sich hierbei um Amine oder Ammoniumgruppen.

10

Unter einer "Quaternisierung" wird eine Reaktion verstanden, bei der ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin durch Umsetzung mit einem geeigneten Reagenz in die vierwertige, positiv geladene Form überführt wird. Geeignete Reagenzien sind beispielsweise Alkylhalogenide, insbesondere Alkylchloride, Alkylbromide und Alkyljodide, sowie Protonensäuren, beispielsweise Mineralsäuren, wie Halogenwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, oder starke organische Säuren, wie Ameisen- oder Essigsäure.

15

20

Als kationische Gruppen tragende Polymere können geeignet modifizierte Polyacrylate, Polyester, Polyurethane oder sonstige Polymere eingesetzt werden, die mindestens ein primäres, sekundäres oder tertiäres Stickstoffatom tragen. Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung kationische Gruppen tragende Polyacrylate eingesetzt.

25

Solche Polyacrylate sind herstellbar, indem beispielsweise die oben beschriebenen Monomeren (mit Ausnahme der freien Säuregruppen tragenden Monomere) zusammen mit einem geeigneten, eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe tragenden ethylenisch ungesättigten Verbindungen copolymerisiert

30

werden. Als ethylenisch ungesättigte, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen tragende Monomere eignen sich beispielsweise Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat, Dimethylaminopropylmeth-acrylat, Aminoethylmethacrylat, 2-N-Morpholinoethylacrylat, tert.-Butylaminoethylmethacrylat, 4-Methacrylamido-5 2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Trimethylammoniummethyl-(meth)acrylatchlorid,  $\alpha$ -Acetamido-diethyl-aminoethyl(meth)-acrylatchlorid, Trimethylammoniumpropylacrylatchlorid bzw. -methacrylatchlorid, Trimethylammoniummethylacrylatbromid bzw. -methacrylatbromid, 10 Trimethylammoniumneopentylmethacrylatchlorid bzw. -acrylatchlorid, Diallyldimethylammoniumchlorid, Diallyl-butyl-methyl-ammoniumbromid. Die kationisch geladenen Polymere weisen vorzugsweise einen pH-Wert von etwa 3 bis etwa 8 auf, besonders bevorzugt ist der pH-Wert der kationisch geladenen Polymere jedoch neutral, d.h. zwischen etwa 6,5 und etwa 7,5.

15

Die Ladungsdichte, d.h. die Zahl der kationischen Gruppen pro Gewichtseinheit am Polymeren beträgt bevorzugt etwa 2 bis etwa 6 meq/g, besonders bevorzugt etwa 2,5 bis etwa 5 meq/g und weiter bevorzugt etwa 3,5 bis etwa 4,5 meq/g.

20 Das kationische Polymere weist in der Regel ein Molekulargewicht von etwa 1.000 bis etwa 500.000 auf, wobei Molekulargewichte von etwa 50.000 bis etwa 150.000, insbesondere von etwa 80.000 bis etwa 120.000, bevorzugt sind.

Unter den Konservierungsmitteln sind besonders solche Konservierungsmittel 25 bevorzugt, die ein fungizides Wirkspektrum aufweisen. Gut geeignet im Sinne der Erfindung ist das von der Firma BAYER, Leverkusen, vertriebene Konservierungsmittel Preventol® A11D.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält Komponente B zu 30 mindestens 50 Gew.-% Polyvinylacetat.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält Komponente B zu mindestens 20 Gew.-% ein Copolymeres aus Butadien und Styrol.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das thermoplastische Verbundmaterial
- etwa 10 bis etwa 50 Gew.-% organische Fasern,
  - etwa 10 bis etwa 40 Gew.-%, mindestens eines Copolymeren aus Styrol und Butadien,
  - etwa 30 bis etwa 60 Gew.-% Polyvinylacetat und
  - gegebenenfalls bis zu 25 Gew.-% anorganische Salze, Konservierungsmittel, Farbstoffe, natürliche und/oder synthetische Fette, Paraffine, natürliche und/oder synthetische Öle, Silikonöle, ionische und/oder nicht-ionische Tenside.
- 10
- 15

Das erfindungsgemäße thermoplastische Verbundmaterial soll vorzugsweise zur Beschichtung von Oberflächen mit einer Reliefstruktur dienen. Solche Beschichtungen werden üblicherweise im sogenannten Tiefziehverfahren aufgebracht. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das thermoplastische Verbundmaterial einen Fließübergangsbereich von etwa 70 bis 130°C auf.

20

Bei Temperaturen oberhalb des angegebenen Fließübergangsbereichs lassen sich die erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterialien irreversiblen Formänderungen, beispielsweise Dehnungen, unterziehen. Das erfindungsgemäße thermoplastische Verbundmaterial kann dabei aufgrund seiner besonderen Reißfestigkeit verbunden mit einer guten Fließfähigkeit auch Reliefs mit großen Höhenunterschieden (Radien) ohne Risse in der Beschichtung und unter Beibehalt der ursprünglichen Oberflächenstruktur beschichten.

25

30

Die Herstellung des erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterials erfolgt vorzugsweise durch Kontaktieren der Komponente A mit den Bestandteilen der Komponente B, wobei diese Bestandteile vorzugsweise in wäßriger Dispersion  
5 vorliegen.

Wenn Komponente B mehr als einen Bestandteil aufweist, d.h., mehr als ein Polymeres, so können beide Polymeren nebeneinander in einer Dispersion vorliegen. Es ist jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenso möglich,  
10 daß beide Polymeren in unterschiedlichen Dispersionen vorliegen.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens werden Komponente A und die Bestandteile der Komponente B in einer oder mehreren Dispersionen vermischt und die Bestandteile der Komponente B gleichzeitig, d.h., während des  
15 Vermischens, oder anschließend, d.h., in einem eigenen Verfahrensschritt nach der Vermischung koaguliert.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Verbundmaterials, enthaltend  
20

- a) mindestens 15 Gew.-% eines organischen Fasermaterials oder eines Gemischs aus zwei oder mehr organischen Fasermaterialien als Komponente A  
und
- 25 b) mindestens 15 Gew.-% eines thermoplastischen Bindemittels als Komponente B,

bei dem Fasern mit einer gestreckten Faserlänge von 0,1 bis 15 mm als Komponente A, gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge aufeinanderfolgend mit einer  
30 Polymerdispersion oder einem Gemisch aus zwei oder mehr Polymerdispersionen,

wesentlichen alle in der Mischung vorliegenden Polymermoleküle ausgefällt, d.h. koaguliert sind.

Die folgende, beispielhafte Verfahrensbeschreibung dient lediglich der Illustration einer Möglichkeit zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, und stellt keine Beschränkung dar. Abweichungen vom folgenden Verfahrensablauf, gegebenenfalls unter Optimierung des folgend beschriebenen Verfahrens, kann der Fachmann in Abhängigkeit von der ihm vorliegenden Situation problemlos vornehmen.

10

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterialien werden gegerbte Lederabfälle in Messermühlen auf eine Größe von etwa  $1 \text{ cm}^2$  Fläche zerkleinert (vorgeschnitten). Die Zerkleinerung erfolgt in diesem Stadium in der Regel trocken.

15

Die so vorzerkleinerten Lederabfälle werden abgewogen und über sogenannte Scheibenrefiner naß zerkasert. Die Wasserzugabe wird so gesteuert, daß man einen knotenfreien Faserbrei erhält, der aus etwa 5 Gew.-% Fasern und etwa 95 Gew.-% Wasser besteht (entsprechend ca. 1000 kg Fasern auf  $20 \text{ m}^3$  Wasser). Vorzugsweise wird die Zerkleinerung so durchgeführt, daß ein Teil des später im Prozeß stehenden Abwassers an dieser Stelle in den Kreislauf zurückgeführt wird. So lassen sich Abwasseranteile am gesamten, während des Zerkleinerungsvorgangs eingesetzten Wasser von etwa 50 %, vorzugsweise darüber, erzielen.

25 Die so erhältliche Suspension von Lederfasern in Wasser wird anschließend in ein geeignetes Gefäß, vorzugsweise eine Ansetzbütte, transferiert. Die transferierte Menge wird so bemessen, daß die Konzentration an Lederfasern bezogen auf die gesamte vorgesehene Ansatzmenge zwischen etwa 1,5 und etwa 2,5 Gew.-% liegt.

30 Wenn die Lederfasern einen Anteil an chromgegerbtem Leder enthalten oder wenn

die Lederfasern ausschließlich aus chromgegerbtem Leder bestehen werden zunächst vegetabile Gerbstoffe, beispielsweise Kastanienholzextrakt, Quebracho, Mimosa oder Valonea, zugegeben.

- 5    Anschließend werden Fettungsmittel zugegeben. Als Fettungsmittel sind alle Lederfettungsmittel geeignet, die in Wasser emulgierbar sind. Vorzugsweise werden hierzu sulfatierte Fischöle eingesetzt, beispielsweise Licrol® DM 10 der Firma Eberle, Coriatol U6 von der Firma Polychemie oder Coripol 2397 von der Firma TFL.

10

Weiterhin können dem Ansatz Farbstoffe zugegeben werden. Üblicherweise handelt es sich hierbei um quantitativ aufziehende Eisenoxidfarben, beispielsweise Bayferrox® 960 (Firma BAYER).

- 15    Der Ansatz kann weiterhin mit Konservierungsmitteln, beispielsweise Preventol A11D (Firma BAYER), natürlichen und/oder synthetischen Fetten, natürlichen und/oder synthetischen Ölen, Silikonölen und/oder ionischen und/oder nichtionischen Tensiden versetzt werden.

- 20    Sofern die Zusatzstoffe nicht wasserlöslich oder in Wasser selbstemulgierbar sind, werden sie in der Regel in Form von Emulsionen dem Ansatz zugesetzt.

Im Anschluß daran wird die Polymerdispersion oder das Gemisch aus zwei oder mehr verschiedenen Polymerdispersionen zugegeben.

25

Wenn zwei oder mehr verschiedene Polymerdispersionen eingesetzt werden sollen, so können diese entweder gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander der Mischung zugegeben werden.

- 30    Wenn zwei Polymerdispersionen mit unterschiedlicher Stabilisierung, d.h.,

unterschiedlicher Ladung der stabilisierenden Spezies der Mischung zugegeben werden, so wird die anionisch stabilisierte Polymerdispersion oder werden die anionisch stabilisierten Polymerdispersionen getrennt von der kationisch stabilisierten Polymerdispersion oder den kationisch stabilisierten Polymerdispersionen zugegeben. Die Reihenfolge spielt hierbei keine Rolle.

Nach beendeter Zugabe der Polymerdispersionen wird die Mischung mit einer Lösung eines Aluminium- oder eines Kupfersalzes versetzt. Vorzugsweise wird Aluminiumsulfat eingesetzt, wobei pro 1000 kg Ansatz etwa 40 bis 300 l, vorzugsweise etwa 100 bis etwa 250 l, besonders bevorzugt etwa 120 bis etwa 200 l einer etwa 20 bis vorzugsweise etwa 60 Gew.-%igen Aluminiumsulfatlösung zugegeben werden.

Gleichzeitig mit der Metallsalzbehandlung, vorzugsweise jedoch im Anschluß an diese, kann die Mischung mit einer Lösung eines kationisch geladenen Polymeren behandelt werden. Das kationisch geladene Polymere hat vorzugsweise ein Molekulargewicht, das etwa 150.000 nicht übersteigt, vorteilhafterweise von etwa 80.000 bis etwa 120.000 beträgt.

Die Ladungsdichte des kationisch geladenen Polymeren beträgt etwa 2,00 bis 5,00 meq/g, vorzugsweise etwa 2,50 bis etwa 4,50 meq/g und besonders bevorzugt etwa 3,00 bis etwa 4,00 meq/g.

Die Menge des kationisch geladenen Polymeren beträgt etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamttrockenmasse im Ansatz, vorzugsweise etwa 1 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt etwa 2 bis 6 Gew.-%.

Nach etwa einer Stunde Rühren wird der Ansatz unter Zuhilfenahme einer geeigneten Entwässerungsvorrichtung von überschüssigem Wasser befreit. Hierzu bieten sich zum einen Entwässerungseinrichtungen an, die im sogenannten Batch-

Verfahren arbeiten, beispielsweise eine sogenannten Müllerpresse, bevorzugt ist jedoch eine kontinuierliche Verarbeitung auf einer Langsiebentwässerungsmaschine. Der Ansatz wird auf der Langsiebentwässerungsmaschine auf einen Restwassergehalt von etwa 70 Gew.-% entwässert.

5

Im Anschluß an den Entwässerungsvorgang wird das erhaltene Material unter Zuhilfenahme einer geeigneten Preßvorrichtung, vorzugsweise einer Taktpresse, mit einem Druck von etwa 1000 bis etwa 3000 t, vorzugsweise etwa 1500 bis etwa 2500 t, gepreßt.

10

Das so behandelte Material wird nun durch eine geeignete thermische Trocknungseinrichtung geführt, und hier bis auf einen Restwassergehalt von etwa 10 Gew.-% getrocknet und anschließend auf Rollen aufgewickelt.

15 Die so gewonnenen Folien zeigen beispielsweise einen Fließübergangsbereich von etwa 70 bis etwa 130°C und sind damit für moderne Oberflächenbeschichtungsverfahren, vorzugsweise sogenannte Tiefziehverfahren, geeignet.

20 Um eine dauerhafte Befestigung zwischen Oberflächenbeschichtungsmaterial und zu beschichtender Oberfläche zu erreichen, wird in der Regel ein Klebstoff eingesetzt. Unter Klebstoffen werden im Sinne der vorliegenden Erfindung nichtmetallische, vorzugsweise organische Stoffe verstanden, die Fügeile durch Flächenhaftung und innere Festigkeit verbinden.

25

Zu den Klebstoffen zählen beispielsweise Leime, Dispersionsklebstoffe, lösemittelhaltige Klebstoffe und/oder Kontaktklebstoffe.

Vorzugsweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung organische Klebstoffe  
30 eingesetzt, wobei es sich entweder um physikalisch abbindende Klebstoffe oder um



chemisch reagierende Klebstoffe oder eine Kombination aus beidem handeln kann. Zu den physikalisch abbindenden Klebstoffen, die im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, zählen beispielsweise in Lösung oder Dispersion vorliegende Klebstoffe, Kontaktklebstoffe oder Schmelzklebstoffe. Als  
5 chemisch reagierende Klebstoffe können z.B. solche eingesetzt werden, die ohne Abspaltung flüchtiger Bestandteile eine ausreichende Haftung der zu verklebenden Flächen aneinander vermitteln. Es können jedoch auch Klebstoffe eingesetzt werden, die unter Abspaltung flüchtiger Bestandteile die erforderliche Haftung erzielen. Die Klebstoffe können sowohl kalthärtend als auch wärmehärtend sein,  
10 einen thermoplastischen, duromeren oder elastomeren Endzustand aufweisen und einkomponentig oder zwei- oder mehrkomponentig anwendbar sein.

In der Regel ist es vorteilhaft, wenn die zu verklebenden Flächen im Anschluß an das Aneinanderfügen einem erhöhten Druck ausgesetzt werden. In einer besonderen  
15 Ausführungsform werden daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung Klebstoffe eingesetzt, die nach Ausüben von Druck auf die aneinanderzufügenden Flächen eine im Vergleich zur drucklosen Verarbeitung verbesserte Haftung ergeben.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzten Klebstoffe weisen  
20 vorteilhafterweise wenigstens drei unterschiedliche makromolekulare Verbindungen als Haftvermittler auf.

Unter Haftvermittler werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung makromolekulare Stoffe verstanden, die hauptsächlich zum Entstehen der  
25 Adhäsions- und Kohäsionskräfte zwischen den zu verklebenden Flächen beitragen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird als Haftvermittler beispielsweise eine Kombination aus Polyurethan, Polyacrylat und Ethylenvinylacetatcopolymer (EVA-Copolymer), in Form wäßriger Dispersionen oder als Schmelzklebstoff eingesetzt.  
30 Im einzelnen enthält der Klebstoff etwa 30 bis 120 Gewichtsteile einer vorzugsweise

anionischen Polyesterpolyurethandispersion.

Polyesterpolyurethane sind erhältlich, indem in der Regel relativ niedermolekulare Polyester mit OH-Endgruppen mit wenigstens zweiwertigen Isocyanaten unter  
5 Ausbildung von Urethanverknüpfungen umgesetzt werden. Die Polyester weisen dabei in der Regel ein Molekulargewicht von wenigstens etwa 400, vorzugsweise wenigstens etwa 500 auf. Es können sowohl aromatische als auch aliphatische Polyester eingesetzt werden, wobei aromatische Polyester üblicherweise als alleinige Polyesterkomponente aufgrund der hohen Kristallisationsneigung und der geringen  
10 Flexibilität nicht geeignet sind.

In der Regel als Säurekomponenten am Aufbau des Polyesters beteiligt sind beispielsweise aliphatische Dicarbonsäuren, wie Butan-1,4-dicarbonsäure, Pentan-1,5-dicarbonsäure, Hexan-1,6-dicarbonsäure, Heptan-1,7-dicarbonsäure und weitere,  
15 höhere Homologen mit zunehmender Zahl von Kohlenstoffatomen. Weiterhin sind beispielsweise aromatische Dicarbonsäuren, beispielsweise Terephthalsäure oder Isophthalsäure, einsetzbar.

Als Diolkomponente zur Herstellung der Polyester lassen sich in der Regel alle  
20 aliphatischen Dialkohole mit 2 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen einsetzen. Bevorzugt sind hierbei Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Heptandiol-1,7, Octandiol-1,8, Nonandiol-1,9, Decandiol-1,10 sowie die höheren Homologen mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt sind hierbei die aliphatischen Diole mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 4 bis 8  
25 Kohlenstoffatomen.

Gegebenenfalls können die Polyester auch unter Verwendung von Säure- oder Alkoholkomponenten hergestellt worden sein, die eine von 2 abweichende Funktionalität aufweisen. Als 3- oder höherwertige Säurekomponenten sind  
30 beispielsweise 1,2,3-Propantricarbonsäure, Hemimellithsäure, Trimellithsäure,

Trimesinsäure oder 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure einsetzbar. 3- oder höherwertige Alkoholkomponenten sind beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Kohlehydrate, wie beispielsweise die monomeren Zuckerverbindungen, insbesondere Glucose.

5

Gegebenenfalls können als Diolkomponente auch die Umsetzungsprodukte von zwei oder höherwertigen Alkoholen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid eingesetzt werden.

- 10 Grundsätzlich ist es auch möglich, Gemische aus mehreren unterschiedlichen Säuren und mehreren unterschiedlichen Alkoholen miteinander umzusetzen.

Die Umsetzung verläuft in der Regel mit einer Stöchiometrie, die es erlaubt, zum einen das gewünschte Molekulargewicht einzustellen (in der Regel etwa 400 bis  
15 etwa 10.000, vorzugsweise etwa 500 bis etwa 5.000) und gleichzeitig gewährleistet, daß der Polyester wenigstens eine Hydroxygruppe im Molekül, vorzugsweise als Endgruppe, aufweist.

Die beschriebenen Polyester werden im Anschluß mit di- oder höherwertigen,  
20 beispielsweise Tri- oder Tetraisocyanaten, umgesetzt. Zu diesem Zweck können prinzipiell alle aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Bevorzugte Polyisocyanate sind beispielsweise Hexamethylendi-isocyanat-1,6, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (MDI). Wird Toluylendiisocyanat eingesetzt, so handelt es sich vorzugsweise um ein  
25 Isomerengemisch, welches das 2,4- und das 2,6-Isomere in einem Verhältnis von etwa 80 zu etwa 20 aufweist.

Die Polyurethane liegen beispielsweise in dispergierter Form vor, wobei Wasser als kontinuierliche Phase bevorzugt ist. In der Regel werden anionische Emulgatoren  
30 eingesetzt.

Es ist besonders bevorzugt, wenn die Polyurethandispersionen einen Feststoffgehalt von etwa 35 bis etwa 65 % aufweisen, eine Viskosität (nach DIN 53019) von weniger als etwa 1000 mPas, vorzugsweise etwa 100 bis etwa 900 mPas und  
5 besonders bevorzugt etwa 200 bis etwa 800 mPas aufweisen. Der pH-Wert liegt bevorzugt in einem Bereich von etwa 5 bis etwa 9, besonders bevorzugt bei etwa 6,5 bis etwa 7,5. Die Mindestfilmbildetemperatur (DIN 53787) der bevorzugten Polyurethandispersionen liegt zwischen etwa 2 und etwa 10°C, vorzugsweise bei etwa 4 bis etwa 6°C und besonders bevorzugt bei etwa 5°C. Der Erweichungspunkt  
10 der aus diesen Polyurethandispersionen erhältlichen Filme kann nach ASTM D 816 mehr als 100°C betragen, bevorzugt ist es jedoch wenn der Erweichungspunkt etwa 80°C oder darunter beträgt, beispielsweise etwa 60°C.

Beispiele für im Handel erhältliche, im Rahmen der Erfindung einsetzbare  
15 Polyurethandispersionen sind Dispercoll® U 42, Dispercoll® U 53, Dispercoll® U 54, Dispercoll® KA 8481 der Fa. BAYER, Quilastic® DEP-172 und/oder Quilastic® 144-66. Besonders bevorzugt ist Dispercoll® U 53.

Ebenfalls als Klebstoff einsetzbar sind Polyolefine oder Polyamide, wobei diese  
20 insbesondere als Schmelzklebstoffe eingesetzt werden.

Die Polyacrylsäureester werden ebenfalls vorzugsweise als wäßrige Dispersion eingesetzt. Es ist besonders bevorzugt, wenn die Dispersion auf der Basis von anionischen Emulgatoren aufgebaut ist. Vorzugsweise handelt es sich bei den  
25 Polyacrylatdispersionen um Polymerdispersionen, die an sich schon als Klebstoffe, sogenannte Acrylat-Klebstoffe, eingesetzt werden können. Vorzugsweise basieren Polyacrylate auf Acrylsäureestern, vorzugsweise Methyl-, Ethyl-, n-Butyl-, iso-Butyl- oder 2-Ethylhexylestern der Acrylsäure. Es ist ebenfalls möglich, zusammen mit oder anstelle der Acrylsäureester die entsprechenden Ester der Methacrylsäure  
30 einzusetzen. Die Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester können mit weiteren

Substanzen, die eine olefinisch ungesättigte Doppelbindung aufweisen, copolymerisiert sein. Bevorzugt sind dies beispielsweise Vinylester von Carbonsäuren, beispielsweise Vinylacetat, oder Styrol.

- 5 Gegebenenfalls können die Polyacrylate funktionelle Gruppen aufweisen, die eine nachträgliche Vernetzung, beispielsweise durch Temperaturerhöhung, erlauben. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um funktionelle Gruppen, die durch Zugabe einer geringen Menge einer katalytisch wirksamen Substanz durch Temperaturerhöhung vernetzbar sind. Besonders bevorzugt ist es, wenn als
- 10 Katalysator eine Säure eingesetzt wird oder eine andere Verbindung, die durch Temperaturerhöhung in geeigneter Umgebung, beispielsweise wässriger Umgebung, eine Säure freisetzen kann. Bevorzugt sind hierbei Verbindungen wie Oxalsäure, Ammoniumchlorid, Magnesiumchlorid und/oder Diammoniumphosphat.
- 15 Die Polyacrylatdispersionen weisen vorzugsweise bei 23°C eine Viskosität (DIN 53019) von etwa 20 bis etwa 5.000 mPas auf. Der pH-Wert der bevorzugten Dispersionen beträgt in der Regel etwa 2 bis etwa 9, bevorzugt etwa 2,5 bis etwa 8. Die Mindestfilmbildetemperatur (DIN 53787) liegt bei allen eingesetzten Polyacrylatdispersionen unterhalb von etwa 1°C, bevorzugt unterhalb von etwa 0°C.
- 20 Die Polyacrylate weisen in der Regel eine Glasübergangstemperatur von weniger als etwa -20°C, vorzugsweise weniger als -30°C und besonders bevorzugt weniger als -35°C, beispielsweise -40°C oder -45°C, auf. Die mittlere Teilchengröße der dispergierten Polyacrylatpartikel liegt vorzugsweise bei weniger als etwa 70 nm, bevorzugt weniger als etwa 65 nm.
- 25 Bevorzugt eingesetzte Handelsprodukte sind beispielsweise unter dem Namen Acronal® V 205 von der Fa. BASF oder unter dem Namen Quiacryl® 126-07 von der Fa. Merquinsa oder unter dem Namen Plectol® E 220 von der Fa. Röhm erhältlich.

EVA-Copolymere sind Copolymere aus Ethylen und Vinylacetat. Die beiden Monomere lassen sich radikalisch initiiert in beliebigen Mengenverhältnissen copolymerisieren. Dabei resultieren Copolymere mit statistischer Anordnung der Monomerbausteine in den Polymerketten. Die Eigenschaften der EVA-Copolymere lassen sich über das Molverhältnis von Ethylen zu Vinylacetat in weiten Grenzen variieren. So sind beispielsweise Produkte mit einem Ethylengehalt von weniger als 30 Gew.-% teilkristallin und thermoplastisch, solche mit einem Vinylacetat von etwa 40 bis etwa 70 Gew.-% sind weitgehend amorph. Die Herstellung der EVA-Copolymere erfolgt in der Regel durch Masse-, Emulsions- oder Lösungspolymerisation. Das Molekulargewicht der im Rahmen der Erfindung eingesetzten EVA-Copolymere liegt zwischen etwa 10.000 und etwa 1.500.000. Vorzugsweise liegen die EVA-Copolymere als wäßrige Dispersion mit einem Festkörpergehalt zwischen etwa 40 und etwa 70 Gew.-%, vorzugsweise etwa 50 bis etwa 60 Gew.-% vor. Die Viskosität (nach ISO 2555 bei 23°C, Brookfield (RVT), 20 U/min, Spindel 4) beträgt etwa 2.000 bis etwa 13.000 mPas, beispielsweise können Dispersionen mit einer Viskosität von etwa 4.000 bis etwa 6.000 mPas, etwa 6.000 bis etwa 12.000 mPas oder etwa 2.500 bis etwa 4.000 mPas eingesetzt werden. Der pH-Wert der Dispersionen liegt zwischen etwa 3 und etwa 6, vorzugsweise zwischen etwa 3,8 und etwa 4,8. Die Dispersionen ergeben opake, transparente oder klare Filme und weisen in der Regel eine Mindestfilmbildetemperatur von weniger als 5°C, vorzugsweise weniger als etwa 3°C und besonders bevorzugt etwa 0°C auf. Die Filme weisen eine Reißfestigkeit (Normklima 23°C/50% RLF, nach DIN 50014) von zwischen etwa 2,5 und etwa 9 N/mm<sup>2</sup> auf. Beispielsweise sind Dispersionen einsetzbar, die Filme mit einer Reißfestigkeit von etwa 3 N/mm<sup>2</sup>, 6 N/mm<sup>2</sup> oder etwa 8 N/mm<sup>2</sup> ergeben. Die Reißdehnung (bestimmt nach DIN 50014 bei Normklima 23°C/50% RLF) sollte für die aus den Dispersionen hergestellten Filme etwa 500 bis etwa 900 % betragen. Die Filme sollten eine Kältebruchtemperatur (DIN 53372) von höchstens etwa 4°C aufweisen.

Der erfindungsgemäße Klebstoff kann noch weitere Komponenten, beispielsweise

Netzmittel, Verdickungsmittel, Konservierungsmittel oder Entschäumer enthalten.

Netzmittel werden zur Verbesserung der Untergrundbenetzung in wäßrigen System eingesetzt, im vorliegenden Fall wird durch Netzmittel die Benetzung des  
5 thermoplastischen Verbundmaterials und der damit zu verklebenden Oberfläche verbessert. Als Netzmittel sind grundsätzlich alle Tenside einsetzbar, welche die Stabilität der Klebstoffdispersion nicht negativ beeinflussen, vorzugsweise werden jedoch polyethermodifizierte Dimethylpolysiloxane als Netzmittel eingesetzt. Besonders geeignet ist das im Handel erhältliche Produkt BYK®-346, von der Fa.  
10 BYK-Chemie GmbH oder Lumiten® IRA.

Als Verdickungsmittel werden organische, hochmolekulare Stoffe eingesetzt, die Wasser aufsaugen und dabei aufquellen und schließlich in zähflüssige Lösungen übergehen. Als Verdickungsmittel einsetzbar sind beispielsweise natürliche  
15 Verdickungsmittel, wie Agar-Agar, Carragen, Tragant, Gummiarabicum, Alginat, Pectine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine oder Casein. Weiterhin einsetzbar sind abgewandelte Naturstoffe wie beispielsweise Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether.

20 Ebenfalls einsetzbar und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind organische, synthetische Verdickungsmittel wie Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und einige Vinylpolymere, wobei Verdickungsmittel wie Polyvinylalkohol oder Polycarbonsäuren, beispielsweise carboxylgruppenhaltige  
25 Acrylestercopolymere, oder Vinylpyrrolidoncopolymere, bevorzugt sind. Die Verdickungsmittel werden als wäßrige Lösung oder wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von in der Regel etwa 20 bis etwa 40 Gew.-%, vorzugsweise etwa 25 bis etwa 30 Gew.-% eingesetzt. Handelsübliche Verdickungsmittel, die im Rahmen der Erfindung einsetzbar sind, sind beispielsweise Collacral®VL von der Fa. BASF  
30 oder Latekoll®D von der Fa. BASF.

Als Entschäumer ist beispielsweise Agitan®281 (Münzing Chemie) einsetzbar.

Als Konservierungsmittel ist beispielsweise Aktizid®RS (Thorchemie) geeignet.

5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die oben genannten Klebstoffe als Schmelzklebstoffe in entsprechender Rezeptur eingesetzt.

Der Klebstoff wird auf die mit dem thermoplastischen Verbundmaterial zu beschichtende Unterlage, vorzugsweise eine Preßspanplatte, mittels einer Sprühpistole oder einem anderen geeigneten Hilfsmittel aufgetragen.

Nach einer Trocknungszeit von nicht unter 30 Minuten werden die Abschnitte des erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterials auf die zu beschichtende Unterlage aufgelegt und bei einer Temperatur von etwa 80 bis etwa 100°C gepreßt. Die Preßzeit beträgt zwischen etwa 10 und etwa 240, vorzugsweise zwischen etwa 30 und etwa 120 Sekunden, je nach Dicke des Abschnitts. Der Preßdruck liegt bei etwa 2 bis etwa 10, vorzugsweise bei etwa 3 bis etwa 6 bar.

Wenn die o.g. Klebstoffe als Schmelzklebstoffe eingesetzt werden, so entfällt die genannte Trocknungszeit. In Abhängigkeit von der offenen Zeit der Schmelzklebstoffe sollten die Abschnitte möglichst schnell mit der Unterlage in Kontakt gebracht und verpreßt werden. Der Einsatz von Schmelzklebstoffen ist beispielsweise dann besonders angebracht, wenn Strangmaterialien, beispielsweise Strangprofile, mit dem erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterial diskontinuierlich oder kontinuierlich beschichtet werden sollen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen mit dem erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterial, bei dem die Verbindung zwischen



erfindungsgemäßem Verbundmaterial und Gegenstand mittels Schmelzklebstoff erfolgt.

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterials oder eines erfindungsgemäß hergestellten thermoplastischen Verbundmaterials zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen, insbesondere zur Profilmantelung von Wand- Boden- und Deckenpaneelen, Möbelfronten mit oder ohne Innenradien, zur Kantenanleimung, oder zur Oberflächenbeschichtung von Innenräumen von motorgetriebenen Kraftwagen, beispielsweise von Armaturentafeln, Türspiegeln, Säulen, Zierleisten, Schalthebeln, Hutablagen, Kofferraumapplikationen und dergleichen.

Vorzugsweise wird das thermoplastische Verbundmaterial im Tiefziehverfahren unter Anlegen eines Vakuums aufgebracht. Das thermoplastische Verbundmaterial liegt dabei vorzugsweise in Form von Folien einer Stärke von etwa 0,5 mm bis etwa 1,0 mm, vorzugsweise etwa 0,6 mm bis etwa 0,8 mm, vor.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das erfindungsgemäße thermoplastische Verbundmaterial eine Oberflächenbeschichtung auf, die beispielsweise zur Versiegelung des Materials dienen kann. Als Oberflächenbeschichtung eignen sich beispielsweise dünne Folien aus Polyurethan, Polyester, Polyolefinen oder dergleichen, die mit einem geeigneten Klebstoff auf die Oberfläche des erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundwerkstoffs kaschiert werden.

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist damit auch ein erfindungsgemäßer thermoplastischer Verbundwerkstoff, der auf mindestens einer Oberfläche mit einer Polymerfolie, insbesondere aus Polyurethan, Polyester oder Polyolefinen, kaschiert ist.

30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Folie Farbstoffe oder Pigmente. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist die Folie ein Oberflächenprofil auf, beispielsweise Narben oder Noppen.

## PATENTANSPRÜCHE

5 1. Thermoplastisches Verbundmaterial, enthaltend

a) mindestens 15 Gew.-% eines organischen Fasermaterials oder eines  
Gemischs aus zwei oder mehr organischen Fasermaterialien als  
Komponente A

10 und

b) mindestens 15 Gew.-% eines thermoplastischen Bindemittels als  
Komponente B,

wobei das Bindemittel mindestens 10 Gew.-% eines Polymeren, ausgewählt  
15 aus der Gruppe bestehend aus Polyurethanen, Polyestern, Polyamiden,  
Polyolefinen, Polyvinylestern, Polyethern, Polystyrolen, Styrol-Olefin-  
Copolymeren, Polyacrylaten oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, oder  
Gemischen oder Copolymeren aus zwei oder mehr der genannten Polymeren,  
enthält, und nicht ausschließlich aus zwei verschiedenen Polyacrylaten besteht.

20

2. Verbundmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 15 bis 45  
Gew.-% organisches Fasermaterial als Komponente A enthält.

3. Verbundmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es  
25 mindestens 40 Gew.-% thermoplastisches Bindemittel als Komponente B  
enthält.

4. Verbundmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
gekennzeichnet, daß das thermoplastische Bindemittel zu mindestens 30 Gew.-%  
30 % Polyvinylacetat enthält.

5. Verbundmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Bindemittel zu mindestens 10 Gew.-% ein Copolymeres aus Butadien und Styrol enthält.

5

6. Verbundmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-% anorganische Salze, kationische Polymere, Konservierungsmittel, Farbstoffe, natürliche und/oder synthetische Fette, Paraffine, natürliche und/oder synthetische Öle, Siliconöle, ionische und/oder nichtionische Tenside enthält.

10

7. Verbundmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A Kunststoffasern, Pflanzenfasern oder tierische Fasern enthalten sind.

15

8. Verbundmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A Lederfasern enthalten sind.

9. Verbundmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern der Komponente A eine gestreckte Länge von etwa 0,1 bis etwa 15 mm aufweisen.

20

10. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Verbundmaterials, enthaltend

25

- a) mindestens 15 Gew.-% eines organischen Fasermaterials oder eines Gemischs aus zwei oder mehr organischen Fasermaterialien als Komponente A

und

30

- b) mindestens 15 Gew.-% eines thermoplastischen Bindemittels als

### Komponente B,

- bei dem Fasern mit einer gestreckten Faserlänge von 0,1 bis 15 mm als Komponente A, gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge aufeinanderfolgend mit einer Polymerdispersion oder einem Gemisch aus zwei oder mehr Polymerdispersionen, jeweils enthaltend mindestens ein Polymeres, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyurethanen, Polyestern, Polyamiden, Polyolefinen, Polyvinylestern, Polyethern, Polystyrolen, Styrol-Olefin-Copolymeren, Polyacrylaten oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, oder Gemischen oder Copolymeren aus zwei oder mehr der genannten Polymeren, wobei die Dispersion oder die Dispersionen nicht ausschließlich aus zwei verschiedenen Polyacrylaten bestehen, zu einer Mischung vermischt wird, so daß die in der Dispersion oder den Dispersionen enthaltenen polymeren Komponente B bilden, und anschließend die Mischung mit einer wäßrigen Lösung eines Aluminium- oder eines Kupfersalzes behandelt, entwässert und getrocknet wird.
11. Verwendung eines thermoplastischen Verbundmaterials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 oder eines thermoplastischen Verbundmaterials hergestellt nach Anspruch 10, zur Profilmantelung von Wand- Boden- und Deckenpaneelen, zur Oberflächenbeschichtung von Möbelfronten mit oder ohne Innenradien, zur Kantenanleimung, zur Oberflächenbeschichtung von Teilen in Innenräumen motorgetriebener Kraftwagen.
12. Thermoplastischer Verbundwerkstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 oder hergestellt gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß er auf mindestens einer Oberfläche mit einer Polymerfolie kaschiert ist.
13. Verfahren zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen mit einem thermoplastischen Verbundmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 oder

12 oder hergestellt nach Anspruch 10, bei dem die Verklebung zwischen thermoplastischem Verbundmaterial und der Oberfläche des Gegenstands mittels Schmelzklebstoff erfolgt.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft ein thermoplastisches Verbundmaterial enthaltend ein organisches Fasermaterial und ein Gemisch aus zwei oder mehr organischen Fasermaterialien und ein thermoplastisches Bindemittel. Weiterhin betrifft die  
5 Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines solchen thermoplastischen Verbundmaterials und die Verwendung des thermoplastischen Verbundmaterials zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen





Da Leder keine thermoplastischen Eigenschaften aufweist, ist es als Oberflächenbeschichtungsmaterial nur bedingt einsetzbar. Insbesondere ist es schwierig, wechselnde dreidimensionale Reliefstrukturen in einem rationellen Verfahren mit einer glatten Lederoberfläche zu versehen.

Solche rationellen Verfahren zur Beschichtung von reliefartigen Oberflächen von Formkörpern sind beispielsweise aus der Folienbeschichtungsindustrie bekannt. Hierbei wird in der Regel ein Formkörper (Gegenstand) mit einer thermoplastischen Kunststoffolie beschichtet, indem Formkörper und Kunststoffolie auf eine Temperatur oberhalb der Fließübergangsgrenze der Kunststoffolie erhitzt werden und die Folie auf geeignete Weise (beispielsweise durch Anlegen eines Vakuums zwischen Formkörper und Kunststoffolie) auf den Formkörper aufgezogen wird (Tiefziehverfahren). In der Regel sorgt ein Klebstoff für eine dauerhafte Verbindung zwischen Kunststoffolie und Formkörper.

Ein solches, rationell mit maschineller Unterstützung ausführbares Verfahren erfordert jedoch eine thermoplastische Kunststoffolie als Beschichtungsmaterial. Bislang war es aber nicht möglich, lederähnliche Ersatzmaterialien, beispielsweise LEFA, so auszurüsten, daß sie zum einen die thermoplastischen Eigenschaften aufweisen, die für einen Einsatz in Tiefziehverfahren notwendig sind, und zum anderen trotzdem lederähnliche Oberflächeneigenschaften besitzen.

Die WO 98/50617 betrifft ein thermoplastisches Verbundmaterial, das beispielsweise Leder und ein Bindemittel enthält, wobei das Bindemittel Polyacrylate aus mindestens einer wäßrigen anionischen Polyacrylatdispersion und mindestens einer wäßrigen kationischen Polyacrylatdispersion enthält. Die beschriebenen Verbundmaterialien weisen den Nachteil einer begrenzten Kohäsion auf, so daß beispielsweise bei einer Anwendung der beschriebenen Verbundstoffe in Tiefziehverfahren nur begrenzte Profiltiefen (Radien) ohne Reißen des Verbundstoffs beschichtbar sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, einen Verbundwerkstoff zur Verfügung zu stellen, der weitgehend die Eigenschaften der als Grundwerkstoff eingesetzten Naturfasern aufweist, sich andererseits jedoch durch seine thermoplastischen Eigenschaften zur Verarbeitung in modernen Tiefziehverfahren eignet, ausreichende Kohäsion zur rißfreien Beschichtung und Überbrückung großer Profiltiefen aufweist und darüber hinaus möglichst einfach herzustellen ist.

Weiterhin war es Aufgabe der Erfindung einen Klebstoff zur Verfügung zu stellen, mit dem sich der thermoplastische Verbundwerkstoff im Rahmen einer maschinellen Verarbeitung fest und dauerhaft mit einer Vielzahl von Oberflächen verbinden läßt.

Es wurde nun gefunden, daß sich ein thermoplastisches Verbundmaterial erhalten läßt, das organische Fasern, insbesondere Lederfasern, und ein thermoplastisches Bindemittel als Matrixmaterial enthält, wenn als Matrixmaterial ein thermoplastisches Bindemittel eingesetzt wird, das mindestens 10 Gew.-% eines Polymeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyurethanen, Polyestern, Polyamiden, Polyolefinen, Polyvinylestern, Polyethern, Polystyrolen, Styrol-Olefin-Copolymeren, Polyacrylaten oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, oder Gemischen oder Copolymeren aus zwei oder mehr der genannten Polymeren enthält, wobei das Matrixmaterial nicht ausschließlich aus zwei Polyacrylaten besteht.

Das aus den genannten Polymeren erhältliche thermoplastische Verbundmaterial weist vorzugsweise eine Fließübergangsgrenze von etwa 70 bis etwa 130 °C auf.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein thermoplastisches Verbundmaterial, enthaltend

- a) mindestens 15 Gew.-% eines organischen Fasermaterials oder eines Gemischs aus zwei oder mehr organischen Fasermaterialien als Komponente A

und

- b) mindestens 15 Gew.-% eines thermoplastischen Bindemittels als

### Komponente B,

wobei das Bindemittel mindestens 10 Gew.-% eines Polymeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyurethanen, Polyestern, Polyamiden, Polyolefinen, Polyvinylestern, Polyethern, Polystyrolen, Styrol-Olefin-Copolymeren, Poly-acrylaten oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, oder Gemischen oder Copoly-meren aus zwei oder mehr der genannten Polymeren, enthält, wobei das Bindemittel nicht ausschließlich aus zwei verschiedenen Polyacrylaten besteht.

Als Komponente A des thermoplastischen Verbundmaterials ist jedes beliebige organische Fasermaterial geeignet, das dem thermoplastischen Verbundmaterial die vom Anwender gewünschten Eigenschaften, beispielsweise ein bestimmtes Aussehen oder einen bestimmten Griff, verleiht. Unter organischem Fasermaterial werden im Sinne der vorliegenden Erfindung sowohl natürlich gewonnene oder natürlich gewinnbare Fasern als auch synthetisch hergestellte Fasern verstanden, solange sie auf einer "organischen Basis" beruhen. Nicht zum organischen Fasermaterial zählen daher beispielsweise Fasern wie Asbest, Glasfasern oder Kohlefasern.

Weiterhin wird im Rahmen des vorhergehenden Textes nicht zwischen Materialien unterschieden, die in der Natur bereits in faserförmigem Zustand vorkommen und solchen, die erst durch einen bestimmten Behandlungsschritt in eine faserige Struktur überführt werden müssen. Desgleichen sind im Sinne der Erfindung unter den natürlichen Materialien sowohl pflanzliche als auch tierische organische Fasermaterialien geeignet.

Üblicherweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Kunststofffasern, Pflanzenfasern oder tierische Fasern eingesetzt.

Zu den geeigneten Naturfasern zählen beispielsweise tierische Fasern, wie Wolle, Haare oder Seide. Ebenso einsetzbar sind Pflanzenfasern, beispielsweise Baumwolle, Kapok, Flachs, Hanf, Jute, Kenaf, Ramie, Ginster, Manila, Kokos oder

Sisal. Geeignete Kunststofffasern aus natürlichen Polymeren sind Cupro-, Viskose-, Modal-, Acetat-, Triacetat- sowie Proteinfasern oder Alginatfasern oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Fasern.

Geeignete Fasern aus synthetischen Polymeren sind beispielsweise Polyacryl-, Polymethacryl-, Polyvinylchlorid-, flourhaltige Polymerfasern, Polyethylen-, Polypropylen-, Vinylacetat-, Polyacrylnitril-, Polyamid-, Polyester- oder Polyurethanfasern.

Besonders bevorzugt ist es jedoch als organisches Fasermaterial Lederfasern einzusetzen. Zur Gewinnung dieser Fasern werden Lederabfälle mit einem geeigneten Verfahren zerkleinert und zerkleinert, so daß sich die gewonnenen Fasern anschließend im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Gewinnung eines thermoplastischen Verbundmaterials mit lederähnlichen Eigenschaften einsetzen lassen.

Die Lederfasern lassen sich grundsätzlich aus jeder Art von Lederabfällen gewinnen. Es kann sich dabei sowohl um chromgegerbte als auch um vegetabil gegerbte Leder handeln. Im Rahmen der Erfindung einsetzbare Lederarten sind beispielsweise Boxleder, wie Rindbox, Kalb- oder Mastbox, Schleifbox, Chevreau-Leder, Velourleder, Samtziegenleder, Sandalenleder, Unterleder, Futterleder, Nappaleder, Velourleder, Handschuhleder, Wildleder, Vachette-Leder, Blank-leder, sowie technisches Leder, Putzleder, Hutbandleder oder Transparentleder.

In Abhängigkeit vom gewünschten dekorativen oder mechanischen Effekt wird das organische Fasermaterial auf eine gestreckte Länge von etwa 0,1 bis 15 mm zerkleinert. Insbesondere beim Einsatz von Lederfasern bietet sich eine Länge von etwa 0,5 bis 13 mm, bevorzugt etwa 1 bis etwa 10 mm und besonders bevorzugt etwa 3 bis etwa 8 mm Faserlänge an. Die Faserlänge wird dabei im gestreckten Zustand der Faser gemessen, je nach Ausgangsmaterial und Zerkleinerungsart kann es selbstverständlich vorkommen, daß die Faser ohne äußere Beeinflussung eine unregelmäßig gekrümmte Form einnimmt.

Die Komponente A ist im erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterial in einer Menge von mindestens etwa 10 Gew.-% als Grundwerkstoff enthalten. Mit steigendem Anteil an A nimmt das thermoplastische Verbundmaterial zunehmend die Eigenschaften des organischen Fasermaterials an. Je nach gewünschtem Effekt kann es daher vorteilhaft sein, beispielsweise mindestens 20 Gew.-% oder mindestens etwa 25 Gew.-% der Komponente A im erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterial einzusetzen. Gegebenenfalls kann der Anteil des organischen Fasermaterials jedoch auch größer sein, beispielsweise etwa 30 Gew.-%, 35 Gew.-%, 40 Gew.-%, 45 Gew.-% oder sogar mehr als etwa 50 Gew.-%, wobei Anteile von beispielsweise 55 Gew.-% oder sogar 60 Gew.-% und mehr möglich sind. Besonders bevorzugt liegt der Anteil an Fasermaterialien bei etwa 15 bis etwa 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt bei etwa 25 bis weniger als etwa 45 Gew.-%.

Vorzugsweise sind im erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterial als Komponente A Lederfasern enthalten.

Um das thermoplastische Verbundmaterial mit den zur weiteren Verarbeitung erforderlichen thermoplastischen Eigenschaften auszustatten, enthält das thermoplastische Verbundmaterial ein thermoplastisches Bindemittel als Komponente B.

Unter "Bindemittel" werden im Rahmen des vorliegenden Textes polymere Verbindungen verstanden, die als Matrix im Verbundmaterial dienen. Als Bindemittel werden in der Regel polymere Materialien mit einem Molekulargewicht von mehr als etwa 1000 eingesetzt, vorzugsweise liegt das Molekulargewicht jedoch höher.

Das Molekulargewicht ( $M_n$ ) der im Bindemittel vorliegenden Polymeren liegt vorzugsweise zwischen etwa 10.000 und etwa 1.000.000, besonders bevorzugt zwischen etwa 20.000 und etwa 300.000 und insbesondere bevorzugt zwischen

etwa 50.000 und etwa 150.000.

Im Rahmen des vorliegenden Textes steht der Begriff "Bindemittel" für die Gesamtheit des polymeren Matrixmaterials, unabhängig davon, aus wievielen polymeren Komponenten es besteht und wieviele verschiedene Zubereitungen, enthaltend die das Bindemittel konstituierenden Polymeren, zu seiner Herstellung benötigt wurden.

Die Molekulargewichtsverteilung der Polymeren, wie sie beispielsweise durch Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt werden kann, muß nicht monomodal sein. Gegebenenfalls kann das thermoplastische Bindemittel auch eine bi- oder höhermodale Verteilung aufweisen.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterials wird ein Bindemittel eingesetzt, das mindestens 10 Gew.-% eines Polymeren ausgewählt aus Polyurethanen, Polyestern, Polyamiden, Polyolefinen, Polyvinylestern, Polyethern, Polystyrolen, Styrol-Olefin-Copolymeren, Poly-acrylaten oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, oder Gemischen oder Copolymeren aus zwei oder mehr der genannten Polymeren enthält, wobei das Bindemittel nicht ausschließlich aus zwei Polyacrylaten besteht.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden zur Herstellung der thermoplastischen Verbundmaterialien Bindemittel eingesetzt, die mindestens zwei verschiedene Polymere enthalten. Unter "zwei verschiedenen Polymeren" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung zwei Polymertypen verstanden, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung, d.h. in der Art der am Aufbau der Polymeren beteiligten Monomeren oder, wenn zwei oder mehr Monomeren am Aufbau des Polymeren beteiligt sind, im Verhältnis der Monomeren untereinander, oder in beidem, unterscheiden. Es ist dabei unerheblich, ob das einzelne Polymere thermoplastische Eigenschaften aufweist, solange das Gemisch aus zwei verschiedenen Polymeren eine entsprechende Thermoplastizität besitzt.

Als Polyurethane sind im Rahmen der vorliegenden Verbindung alle Polymeren zu verstehen, die wenigstens zwei Urethangruppen im Polymerrückgrat aufweisen. Als Polyurethane sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle dem Fachmann auf dem Gebiet der Polyurethanchemie bekannten thermoplastischen Polyurethane geeignet, insbesondere solche Polyurethane, wie sie üblicherweise im Rahmen der Herstellung thermoplastischer Formkörper, insbesondere von Folien, oder zur thermoplastischen Beschichtung von Oberflächen eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Polyesterpolyurethane oder Polyetherpolyurethane, wie sie durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit entsprechenden polyfunktionellen Alkoholen, insbesondere difunktionellen Alkoholen, beispielsweise difunktionellen Polyethern wie Polyethylenoxid, zu Polyether- oder Polyesterpolyolen und anschließender Umsetzung der entsprechenden Polyether- oder Polyesterpolyole mit di- oder polyfunktionellen Isocyanaten erhältlich sind.

Als Polyester sind im Rahmen der vorliegenden Verbindung alle Polymeren zu verstehen, die wenigstens zwei Estergruppen und keine Urethangruppen im Polymerrückgrat aufweisen. Als Polyester sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle dem Fachmann bekannten thermoplastischen Polyester geeignet, insbesondere solche Polyester, wie sie üblicherweise im Rahmen der Herstellung thermoplastischer Formkörper, insbesondere von Folien, oder zur thermoplastischen Beschichtung von Oberflächen eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Polyester wie sie durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit entsprechenden polyfunktionellen Alkoholen, insbesondere difunktionellen Alkoholen, beispielsweise difunktionellen Polyethern wie Polyethylenoxid erhältlich sind.

Zur Herstellung entsprechender Polyurethane oder Polyester geeignete Verbindungen werden weiter unten genannt.

Als Polyamide sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle thermoplastischen Polyamide, wie sie durch Umsetzung geeigneter Di- oder Polycarbonsäuren mit entsprechenden Aminen erhältlich sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Polyolefine sind beispielsweise durch radikalische oder koordinative Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen, insbesondere von Ethylen oder Propylen erhältlich.

Als Polyvinylester sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere die Polymere des Vinylacetats geeignet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Polyether sind beispielsweise Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polybutylenoxid oder Polytetrahydrofuran, insbesondere mit einem Molekulargewicht von mehr als etwa 5.000.

Als Polystyrole sind beispielsweise die Polymeren von Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol geeignet.

Ebenfalls als Polymere zum Einsatz im Bindemittel des erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterials geeignet sind die Styrol-Olefin-Copolymeren, wie sie durch Copolymerisation von Styrol mit Mono- oder Diolefinen, insbesondere Butadien, erhältlich sind. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Styrol-Butadien-Copolymere eingesetzt, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Kagetex LBS 3565 oder Kagetex LBS 3060 von der Firma Kautschukgesellschaft oder unter der Bezeichnung Intex 131 von der Firma Enichem oder unter der Bezeichnung 28 W 20 von der Firma Synthomerchemie erhältlich sind.

Als Polyvinylester eignen sich die Polymerisate der Ester ungesättigter Alkohole mit entsprechenden Carbonsäuren. Geeignete ungesättigte Alkohole sind beispielsweise die ungesättigten aliphatischen Alkohole mit 2 bis etwa 22 C-Atomen, insbesondere mit 2 bis etwa 8 C-Atomen. Als Carbonsäuren eignen sich die linearen und verzweigten Alkansäuren mit 2 bis etwa 22 C-Atomen, insbesondere mit 2 bis etwa 8 C-Atomen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Polyvinylacetat eingesetzt. Geeignete Polyvinylacetate sind



beispielsweise unter der Bezeichnung Vinnapas D50 von der Firma Wacker, Mowilith D 60 von der Firma Clariant oder Vinnamul 60 044, Vinnamul 9300, Vinnamul 9960 oder Vinnamul 84125 von der Firma Vinnamul (NL) erhältlich.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundstoffe werden vorzugsweise Polymere eingesetzt, die in Form einer wäßrigen Dispersion vorliegen. Es kann sich dabei um anionisch stabilisierte oder kationisch stabilisierte Polymerdispersionen handeln. Die Stabilisierung der Dispersion kann beispielsweise durch selbstemulgierbare Polymere bewirkt sein, d.h. durch Polymere, die entsprechende hydrophile Gruppen tragen, beispielsweise Carbonsäuregruppen oder Aminogruppen. Es sind jedoch ebenso Dispersionen einsetzbar, deren Stabilität durch geeignete anionische oder kationische Dispergatoren oder Emulgatoren bewirkt wird.

Die Begriffe "Polyacrylat" oder "Polyacrylate", wie sie im Rahmen des vorliegenden Textes benutzt werden, beziehen sich im folgenden sowohl auf Polymere oder Copolymere der Acrylsäure und/oder ihrer Derivate als auch auf Polymere oder Copolymere der Methacrylsäure und/oder ihrer Derivate.

Polyacrylate lassen sich herstellen, indem Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder Derivate von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, beispielsweise deren Ester mit mono- oder polyfunktionellen Alkoholen, jeweils alleine oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon auf bekannte Weise, beispielsweise radikalisch oder ionisch, polymerisiert werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden Polyacrylate in anionischer Dispersion, wie sie beispielsweise durch Emulsionspolymerisation der entsprechenden Monomeren und Comonomeren erhältlich ist, bevorzugt. Wäßrige anionische Dispersionen enthalten zum Emulgieren in der Regel beispielsweise die Natrium-, Kalium- und/oder Ammoniumsalze langkettiger, aliphatischer Carbonsäuren und/oder Sulfonsäuren, Ebenso geeignet sind jedoch auch Alkali-C<sub>10-18</sub>-alkylsulfate, oxethylierte und sulfatierte und/oder sulfonierte langkettige, aliphatische Alkohole oder Alkylphenole sowie Sulfodicarbonsäureester.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können als Polyacrylate Homopolymere oder Copolymere eingesetzt werden, die neben den Acrylsäureestern (Acrylaten) noch Styrol, Acrylnitril, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und/oder Butadien aufweisen.

Als Monomere kommen bei der Herstellung der Polyacrylate insbesondere Methacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat, Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder Laurylacrylat in Frage. Gegebenenfalls können als weitere Monomere noch Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid oder Methacrylamid in geringen Mengen bei der Polymerisation zugegeben werden.

Gegebenenfalls können noch weitere Acrylate und/oder Methacrylate mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen bei der Polymerisation anwesend sein. Beispielsweise sind dies Maleinsäure, Itaconsäure, Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Triethylenglycoldiacrylat, Tetraethylenglycoldiacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Propylenglycolmethacrylat, Butandiolmonoacrylat, Ethyldiglycolacrylat sowie, als sulfonsäure-gruppentragendes Monomeres, beispielsweise 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure.

Besonders bevorzugt sind Acrylester-Vinylester-Copolymere, Acrylester-Styrol-Copolymere oder Acrylester-Methacrylester-Copolymere. Besonders bevorzugt und zum Einsatz in den erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterialien geeignet sind Polyacrylat-Dispersionen, wie sie unter dem Markennamen Acronal® von der BASF AG, Ludwigshafen, vertrieben werden, insbesondere die Produkte Acronal® 500 D und Acronal® S312 D.

In der Regel weisen anionische Polyacrylatdispersionen lediglich eine Polymersorte auf. Sollen zwei unterschiedliche Polyacrylate aus anionischen Dispersionen verwendet werden, so ist es in der Regel erforderlich zwei verschiedene anionische Dispersionen einzusetzen, die das jeweilige Polymere in dispergierter Form

enthalten. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch unerheblich, ob die vorzugsweise in der Matrix enthaltenen verschiedenen Polyacrylate in einer einzigen Dispersion vorliegen, oder ob sie aus zwei oder mehr unterschiedlichen Dispersionen erhalten werden.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das als Komponente B eingesetzte Bindemittel mindestens zwei der oben genannten Polymeren, wobei der Anteil der beiden Polymeren am gesamten Bindemittel, also an der gesamten Komponente B insgesamt mindestens etwa 10 Gew.-%, beispielsweise mindestens etwa 20 Gew.-%, mindestens etwa 30 Gew.-% oder mindestens etwa 40 Gew.-% oder mehr, beispielsweise mindestens etwa 50 bis etwa 70 Gew.-% oder bis etwa 80 Gew.-%, beträgt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das als Komponente B eingesetzte Bindemittel neben zwei der oben genannten Polymertypen zusätzlich nur ein Polyacrylat oder kein Polyacrylat.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Bindemittel mindestens ein Polyvinylacetat und mindestens ein Styrol-Butadien-Copolymeres, insbesondere ein solches Block-Copolymeres.

Es hat sich weiterhin gezeigt, daß die thermoplastischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterials durch die Wahl von Polyacrylaten mit einer geeigneten Mindestfilmbildetemperatur beeinflussbar sind. Die Mindestfilmbildetemperatur eines Polymeren ist die tiefste Temperatur bei der eine Dispersion nach Verdampfen des Wassers gerade noch einen zusammenhängenden Film bildet. Sie liegt nahe bei der Glasübergangstemperatur  $T_g$  des Polymeren und bestimmt mit der Filmbildung eine der wichtigsten anwendungstechnischen Eigenschaften einer Polymerdispersion. Die Mindestfilmbildetemperatur (MFT) wird in der Regel nach DIN 53787 bestimmt. Als Meßgerät dient eine Metallplatte, an die ein Temperaturgradient angelegt wird. Beobachtet wird, bei welcher Temperatur der Film beginnt rissig zu werden oder wo

der sogenannte Weißpunkt liegt, an dem der trübe Film klar zu werden beginnt.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist mindestens eines der Polymeren eine MFT von bis zu 30 °C auf.

Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist mindestens eines der Polymeren eine MFT von etwa bis zu 5 °C und mindestens ein weiteres Polymeres eine MFT von etwa 15 °C bis etwa 25 °C auf.

Der gesamte Anteil der Komponente B am thermoplastischen Verbundmaterial beträgt vorzugsweise mindestens etwa 20 Gew.-%. Es kann vorteilhaft sein, beispielsweise zur gezielten Eigenschaftsänderung, wenn das thermoplastische Verbundmaterial mindestens etwa 30 Gew.-% oder mindestens etwa 40 Gew.-% oder mehr der Komponente B enthält, beispielsweise mindestens etwa 50 bis mindestens etwa 80 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Anteil der Komponente B am gesamten thermoplastischen Verbundmaterial etwa 50 bis etwa 75 Gew.-%.

Neben dem organischen Fasermaterial als Komponente A und dem thermoplastischen Bindemittel als Komponente B, kann das erfindungsgemäße thermoplastische Verbundmaterial noch weitere Komponenten, vorzugsweise in einem Anteil bis zu etwa 20 Gew.-%, aufweisen. Hierzu zählen beispielsweise anorganische Salze, kationische Polymere, Konservierungsmittel, Farbstoffe, natürliche und/oder synthetische Fette, Paraffine, natürliche und/oder synthetische Öle, Silikonöle sowie ionische und/oder nichtionische Tenside.

Als anorganische Salze werden vorzugsweise Salze des Aluminiums oder des Kupfers eingesetzt, besonders bevorzugt ist hierbei das Aluminiumsulfat.

Die anorganischen Salze werden in der Regel im Rahmen des Herstellungsverfahrens, das im weiteren Verlauf des vorliegenden Textes noch

beschrieben wird, zum Ausfällen (zur Koagulation) des polymeren Bindemittels eingesetzt. In der Regel wird der größte Anteil des Metallsalzes mit der wäßrigen Phase aus dem Verbundwerkstoff entfernt, ein geringer Rest kann jedoch im Verbundmaterial verbleiben.

Als kationische Polymere oder kationisch geladene Polymere werden Polymere bezeichnet, die auf dem Polymerrückgrat oder auf am Polymerrückgrat kovalent gebundenen Seitengruppen positive Ladungen tragen.

Kationische Ladungen lassen sich auf ein Polymeres durch Anbringen geeigneter kationischer Gruppen aufbringen. Unter "kationischen Gruppen" werden Gruppen verstanden, die entweder eine positive Ladung tragen oder durch eine einfache Reaktion, beispielsweise eine Quaternisierung, in eine kationische Ladung tragende Gruppe überführbar sind. In der Regel handelt es sich hierbei um Amine oder Ammoniumgruppen.

Unter einer "Quaternisierung" wird eine Reaktion verstanden, bei der ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin durch Umsetzung mit einem geeigneten Reagenz in die vierwertige, positiv geladene Form überführt wird. Geeignete Reagenzien sind beispielsweise Alkylhalogenide, insbesondere Alkylchloride, Alkylbromide und Alkyljodide, sowie Protonensäuren, beispielsweise Mineralsäuren, wie Halogenwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, oder starke organische Säuren, wie Ameisen- oder Essigsäure.

Als kationische Gruppen tragende Polymere können geeignet modifizierte Polyacrylate, Polyester, Polyurethane oder sonstige Polymere eingesetzt werden, die mindestens ein primäres, sekundäres oder tertiäres Stickstoffatom tragen. Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung kationische Gruppen tragende Polyacrylate eingesetzt.

Solche Polyacrylate sind herstellbar, indem beispielsweise die oben beschriebenen Monomeren (mit Ausnahme der freien Säuregruppen tragenden Monomere)

zusammen mit einem geeigneten, eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe tragenden ethylenisch ungesättigten Verbindungen copolymerisiert werden. Als ethylenisch ungesättigte, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen tragende Monomere eignen sich beispielsweise Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Aminoethylmethacrylat, 2-N-Morpholinoethylacrylat, tert.-Butylaminoethylmethacrylat, 4-Methacrylamido-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Trimethylammoniummethyl-(meth)acrylatchlorid,  $\alpha$ -Acetamido-diethylaminoethyl(meth)-acrylatchlorid, Trimethylammoniumpropylacrylatchlorid bzw. -methacrylatchlorid, Trimethylammoniummethacrylatbromid bzw. -methacrylatbromid, Trimethylammoniumneopentylmethacrylatchlorid bzw. -acrylatchlorid, Diallyldimethylammoniumchlorid, Diallylbutylmethylammoniumbromid. Die kationisch geladenen Polymere weisen vorzugsweise einen pH-Wert von etwa 3 bis etwa 8 auf, besonders bevorzugt ist der pH-Wert der kationisch geladenen Polymere jedoch neutral, d.h. zwischen etwa 6,5 und etwa 7,5.

Die Ladungsdichte, d.h. die Zahl der kationischen Gruppen pro Gewichtseinheit am Polymeren beträgt bevorzugt etwa 2 bis etwa 6 meq/g, besonders bevorzugt etwa 2,5 bis etwa 5 meq/g und weiter bevorzugt etwa 3,5 bis etwa 4,5 meq/g.

Das kationische Polymere weist in der Regel ein Molekulargewicht von etwa 1.000 bis etwa 500.000 auf, wobei Molekulargewichte von etwa 50.000 bis etwa 150.000, insbesondere von etwa 80.000 bis etwa 120.000, bevorzugt sind.

Unter den Konservierungsmitteln sind besonders solche Konservierungsmittel bevorzugt, die ein fungizides Wirkspektrum aufweisen. Gut geeignet im Sinne der Erfindung ist das von der Firma BAYER, Leverkusen, vertriebene Konservierungsmittel Preventol® A11D.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält Komponente B zu mindestens 50 G w.-% Polyvinylacetat.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält Komponente B zu mindestens 20 Gew.-% ein Copolymeres aus Butadien und Styrol.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das thermoplastische Verbundmaterial

- etwa 10 bis etwa 50 Gew.-% organische Fasern,
- etwa 10 bis etwa 40 Gew.-%, mindestens eines Copolymeren aus Styrol und Butadien,
- etwa 30 bis etwa 60 Gew.-% Polyvinylacetat und
- gegebenenfalls bis zu 25 Gew.-% anorganische Salze, Konservierungsmittel, Farbstoffe, natürliche und/oder synthetische Fette, Paraffine, natürliche und/oder synthetische Öle, Silikonöle, ionische und/oder nicht-ionische Tenside.

Das erfindungsgemäße thermoplastische Verbundmaterial soll vorzugsweise zur Beschichtung von Oberflächen mit einer Reliefstruktur dienen. Solche Beschichtungen werden üblicherweise im sogenannten Tiefziehverfahren aufgebracht. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das thermoplastische Verbundmaterial einen Fließübergangsbereich von etwa 70 bis 130 °C auf.

Bei Temperaturen oberhalb des angegebenen Fließübergangsbereichs lassen sich die erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterialien irreversiblen Formänderungen, beispielsweise Dehnungen, unterziehen. Das erfindungsgemäße thermoplastische Verbundmaterial kann dabei aufgrund seiner besonderen Reißfestigkeit verbunden mit einer guten Fließfähigkeit auch Reliefs mit großen Höhenunterschieden (Radien) ohne Risse in der Beschichtung und unter Beibehalt der ursprünglichen Oberflächenstruktur beschichten.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterials erfolgt vorzugsweise durch Kontaktieren der Komponente A mit den Bestandteilen

der Komponente B, wobei diese Bestandteile vorzugsweise in wäßriger Dispersion vorliegen.

Wenn Komponente B mehr als einen Bestandteil aufweist, d.h., mehr als ein Polymeres, so können beide Polymeren nebeneinander in einer Dispersion vorliegen. Es ist jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenso möglich, daß beide Polymeren in unterschiedlichen Dispersionen vorliegen.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens werden Komponente A und die Bestandteile der Komponente B in einer oder mehreren Dispersionen vermischt und die Bestandteile der Komponente B gleichzeitig, d.h., während des Vermischens, oder anschließend, d.h., in einem eigenen Verfahrensschritt nach der Vermischung koaguliert.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Verbundmaterials, enthaltend

- a) mindestens 15 Gew.-% eines organischen Fasermaterials oder eines Gemischs aus zwei oder mehr organischen Fasermaterialien als Komponente A
- und
- b) mindestens 15 Gew.-% eines thermoplastischen Bindemittels als Komponente B,

bei dem Fasern mit einer gestreckten Faserlänge von 0,1 bis 15 mm als Komponente A, gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge aufeinanderfolgend mit einer Polymerdispersion oder einem Gemisch aus zwei oder mehr Polymerdispersionen, jeweils enthaltend mindestens ein Polymeres, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyurethanen, Polyestern, Polyamiden, Polyolefinen, Polyvinylestern, Polyethern, Polystyrolen, Styrol-Olefin-Copolymeren, Polyacrylaten oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, oder Gemischen oder Copolymeren aus zwei oder mehr der genannten Polymeren, wobei die Dispersion



oder die Dispersionen nicht ausschließlich aus zwei verschiedenen Polyacrylaten bestehen, zu einer Mischung vermischt werden, so daß die in der Dispersion oder den Dispersionen enthaltenen Polymeren Komponente B bilden, und anschließend die Mischung mit einer wäßrigen Lösung eines Aluminium- oder eines Kupfersalzes behandelt, entwässert und getrocknet wird.

Wenn zwei oder mehr verschiedene Polymerdispersionen eingesetzt werden, so können im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise unterschiedlich stabilisierte Dispersionen verwendet werden. Beispielsweise kann beim Einsatz von zwei Polymerdispersionen eine anionisch stabilisierte Dispersion und eine kationisch stabilisierte Dispersion eingesetzt werden. Die Dispersionen können dabei so gewählt werden, daß es zu einer im wesentlichen vollständigen Koagulation, d.h., einer im wesentlichen vollständigen Ausfällung der in der Dispersion enthaltenen Bindemittel kommt. Es ist jedoch ebenso möglich so zu verfahren, daß nur ein Teil der Bindemittel ausgefällt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch Polymerdispersionen eingesetzt, die im wesentlichen, zumindest bezüglich der Ladung der stabilisierenden Spezies, identisch stabilisiert sind. Beispielsweise können Dispersionen eingesetzt werden, die anionisch oder kationisch stabilisiert sind. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden anionisch stabilisierte Polymerdispersionen eingesetzt.

Die Behandlung der Mischung mit einer wäßrigen Lösung eines Aluminium- oder eines Kupfersalzes erfolgt derart, daß im Anschluß an die Behandlung im wesentlichen alle in der Mischung vorliegenden Polymermoleküle ausgefällt, d.h. koagulierte sind.

Die folgende, beispielhafte Verfahrensbeschreibung dient lediglich der Illustration einer Möglichkeit zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, und stellt keine Beschränkung dar. Abweichungen vom folgenden Verfahrensablauf, gegebenenfalls unter Optimierung des folgend beschriebenen Verfahrens, kann der

Fachmann in Abhängigkeit von der ihm vorliegenden Situation problemlos vornehmen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterialien werden gegerbte Lederabfälle in Messermühlen auf eine Größe von etwa 1 cm<sup>2</sup> Fläche zerkleinert (vorgeschnitten). Die Zerkleinerung erfolgt in diesem Stadium in der Regel trocken.

Die so vorzerkleinerten Lederabfälle werden abgewogen und über sogenannte Scheibenrefiner naß zerfasert. Die Wasserzugabe wird so gesteuert, daß man einen knotenfreien Faserbrei erhält, der aus etwa 5 Gew.-% Fasern und etwa 95 Gew.-% Wasser besteht (entsprechend ca. 1000 kg Fasern auf 20 m<sup>3</sup> Wasser). Vorzugsweise wird die Zerkleinerung so durchgeführt, daß ein Teil des später im Prozeß stehenden Abwassers an dieser Stelle in den Kreislauf zurückgeführt wird. So lassen sich Abwasseranteile am gesamten, während des Zerkleinerungsvorgangs eingesetzten Wasser von etwa 50 %, vorzugsweise darüber, erzielen.

Die so erhältliche Suspension von Lederfasern in Wasser wird anschließend in ein geeignetes Gefäß, vorzugsweise eine Ansetzbütte, transferiert. Die transferierte Menge wird so bemessen, daß die Konzentration an Lederfasern bezogen auf die gesamte vorgesehene Ansatzmenge zwischen etwa 1,5 und etwa 2,5 Gew.-% liegt.

Wenn die Lederfasern einen Anteil an chromgegerbtem Leder enthalten oder wenn die Lederfasern ausschließlich aus chromgegerbtem Leder bestehen, werden zunächst vegetabile Gerbstoffe, beispielsweise Kastanienholzextrakt, Quebracho, Mimosa oder Valonea, zugegeben.

Anschließend werden Fettungsmittel zugegeben. Als Fettungsmittel sind alle Lederfettungsmittel geeignet, die in Wasser emulgierbar sind. Vorzugsweise werden hierzu sulfatierte Fischöle eingesetzt, beispielsweise Licrol® DM 10 der Firma Eberle, Coriatol U6 von der Firma Polychemie oder Coripol 2397 von der Firma

TFL.

Weiterhin können dem Ansatz Farbstoffe zugegeben werden. Üblicherweise handelt es sich hierbei um quantitativ aufziehende Eisenoxidfarben, beispielsweise Bayferrox® 960 (Firma BAYER).

Der Ansatz kann weiterhin mit Konservierungsmitteln, beispielsweise Preventol A11D (Firma BAYER), natürlichen und/oder synthetischen Fetten, natürlichen und/oder synthetischen Ölen, Silikonölen und/oder ionischen und/oder nichtionischen Tensiden versetzt werden.

Sofern die Zusatzstoffe nicht wasserlöslich oder in Wasser selbstemulgierbar sind, werden sie in der Regel in Form von Emulsionen dem Ansatz zugesetzt.

Im Anschluß daran wird die Polymerdispersion oder das Gemisch aus zwei oder mehr verschiedenen Polymerdispersionen zugegeben.

Wenn zwei oder mehr verschiedene Polymerdispersionen eingesetzt werden sollen, so können diese entweder gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander der Mischung zugegeben werden.

Wenn zwei Polymerdispersionen mit unterschiedlicher Stabilisierung, d.h., unterschiedlicher Ladung der stabilisierenden Spezies der Mischung zugegeben werden, so wird die anionisch stabilisierte Polymerdispersion oder werden die anionisch stabilisierten Polymerdispersionen getrennt von der kationisch stabilisierten Polymerdispersion oder den kationisch stabilisierten Polymerdispersionen zugegeben. Die Reihenfolge spielt hierbei keine Rolle.

Nach beendeter Zugabe der Polymerdispersionen wird die Mischung mit einer Lösung eines Aluminium- oder eines Kupfersalzes versetzt. Vorzugsweise wird Aluminiumsulfat eingesetzt, wobei pro 1000 kg Ansatz etwa 40 bis 300 l, vorzugsweise etwa 100 bis etwa 250 l, besonders bevorzugt etwa 120 bis etwa 200

In einer etwa 20 bis vorzugsweise etwa 60 Gew.-%igen Aluminiumsulfatlösung zugegeben werden.

Gleichzeitig mit der Metallsalzbehandlung, vorzugsweise jedoch im Anschluß an diese, kann die Mischung mit einer Lösung eines kationisch geladenen Polymeren behandelt werden. Das kationisch geladene Polymere hat vorzugsweise ein Molekulargewicht, das etwa 150.000 nicht übersteigt, vorteilhafterweise von etwa 80.000 bis etwa 120.000 beträgt.

Die Ladungsdichte des kationisch geladenen Polymeren beträgt etwa 2,00 bis 5,00 meq/g, vorzugsweise etwa 2,50 bis etwa 4,50 meq/g und besonders bevorzugt etwa 3,00 bis etwa 4,00 meq/g.

Die Menge des kationisch geladenen Polymeren beträgt etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamttrockenmasse im Ansatz, vorzugsweise etwa 1 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt etwa 2 bis 6 Gew.-%.

Nach etwa einer Stunde Rühren wird der Ansatz unter Zuhilfenahme einer geeigneten Entwässerungsvorrichtung von überschüssigem Wasser befreit. Hierzu bieten sich zum einen Entwässerungseinrichtungen an, die im sogenannten Batch-Verfahren arbeiten, beispielsweise eine sogenannten Müllerpresse, bevorzugt ist jedoch eine kontinuierliche Verarbeitung auf einer Langsiebentwässerungsmaschine. Der Ansatz wird auf der Langsiebentwässerungsmaschine auf einen Restwassergehalt von etwa 70 Gew.-% entwässert.

Im Anschluß an den Entwässerungsvorgang wird das erhaltene Material unter Zuhilfenahme einer geeigneten Preßvorrichtung, vorzugsweise einer Taktpresse, mit einem Druck von etwa 1000 bis etwa 3000 t, vorzugsweise etwa 1500 bis etwa 2500 t, gepreßt.

Das so behandelte Material wird nun durch eine geeignete thermische Trocknungseinrichtung geführt, und hier bis auf einen Restwassergehalt von etwa

10 Gew.-% getrocknet und anschließend auf Rollen aufgewickelt.

Die so gewonnenen Folien zeigen beispielsweise einen Fließübergangsbereich von etwa 70 bis etwa 130 °C und sind damit für moderne Oberflächenbeschichtungsverfahren, vorzugsweise sogenannte Tiefziehverfahren, geeignet.

Um eine dauerhafte Befestigung zwischen Oberflächenbeschichtungsmaterial und zu beschichtender Oberfläche zu erreichen, wird in der Regel ein Klebstoff eingesetzt. Unter Klebstoffen werden im Sinne der vorliegenden Erfindung nichtmetallische, vorzugsweise organische Stoffe verstanden, die Fügeile durch Flächenhaftung und innere Festigkeit verbinden.

Zu den Klebstoffen zählen beispielsweise Leime, Dispersionsklebstoffe, lösemittelhaltige Klebstoffe und/oder Kontaktklebstoffe.

Vorzugsweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung organische Klebstoffe eingesetzt, wobei es sich entweder um physikalisch abbindende Klebstoffe oder um chemisch reagierende Klebstoffe oder eine Kombination aus beidem handeln kann. Zu den physikalisch abbindenden Klebstoffen, die im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, zählen beispielsweise in Lösung oder Dispersion vorliegende Klebstoffe, Kontaktklebstoffe oder Schmelzklebstoffe. Als chemisch reagierende Klebstoffe können z.B. solche eingesetzt werden, die ohne Abspaltung flüchtiger Bestandteile eine ausreichende Haftung der zu verklebenden Flächen aneinander vermitteln. Es können jedoch auch Klebstoffe eingesetzt werden, die unter Abspaltung flüchtiger Bestandteile die erforderliche Haftung erzielen. Die Klebstoffe können sowohl kalthärtend als auch warmhärtend sein, einen thermoplastischen, duromeren oder elastomeren Endzustand aufweisen und einkomponentig oder zwei- oder mehrkomponentig anwendbar sein.

In der Regel ist es vorteilhaft, wenn die zu verklebenden Flächen im Anschluß an das Aneinanderfügen einem erhöhten Druck ausgesetzt werden. In einer

besonderen Ausführungsform werden daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung Klebstoffe eingesetzt, die nach Ausüben von Druck auf die aneinanderzufügenden Flächen eine im Vergleich zur drucklosen Verarbeitung verbesserte Haftung ergeben.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzten Klebstoffe weisen vorteilhafterweise wenigstens drei unterschiedliche makromolekulare Verbindungen als Haftvermittler auf.

Unter Haftvermittlern werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung makromolekulare Stoffe verstanden, die hauptsächlich zum Entstehen der Adhäsions- und Kohäsionskräfte zwischen den zu verklebenden Flächen beitragen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird als Haftvermittler beispielsweise eine Kombination aus Polyurethan, Polyacrylat und Ethylenvinylacetatcopolymer (EVA-Copolymer), in Form wässriger Dispersionen oder als Schmelzklebstoff eingesetzt.

Im einzelnen enthält der Klebstoff etwa 30 bis 120 Gewichtsteile einer vorzugsweise anionischen Polyesterpolyurethandispersion.

Polyesterpolyurethane sind erhältlich, indem in der Regel relativ niedermolekulare Polyester mit OH-Endgruppen mit wenigstens zweiwertigen Isocyanaten unter Ausbildung von Urethanverknüpfungen umgesetzt werden. Die Polyester weisen dabei in der Regel ein Molekulargewicht von wenigstens etwa 400, vorzugsweise wenigstens etwa 500 auf. Es können sowohl aromatische als auch aliphatische Polyester eingesetzt werden, wobei aromatische Polyester üblicherweise als alleinige Polyesterkomponente aufgrund der hohen Kristallisationsneigung und der geringen Flexibilität nicht geeignet sind.

In der Regel als Säurekomponenten am Aufbau des Polyesters beteiligt sind beispielsweise aliphatische Dicarbonsäuren wie Butan-1,4-dicarbonsäure, Pentan-1,5-dicarbonsäure, Hexan-1,6-dicarbonsäure, Heptan-1,7-dicarbonsäure oder

weitere, höhere Homologen mit zunehmender Zahl von Kohlenstoffatomen. Weiterhin sind beispielsweise aromatische Dicarbonsäuren, beispielsweise Terephthalsäure oder Isophthalsäure, einsetzbar.

Als Diolkomponente zur Herstellung der Polyester lassen sich in der Regel alle aliphatischen Dialkohole mit 2 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen einsetzen. Bevorzugt sind hierbei Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Heptandiol-1,7, Octandiol-1,8, Nonandiol-1,9, Decandiol-1,10 sowie die höheren Homologen mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt sind hierbei die aliphatischen Diole mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 4 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Gegebenenfalls können die Polyester auch unter Verwendung von Säure- oder Alkoholkomponenten hergestellt worden sein, die eine von 2 abweichende Funktionalität aufweisen. Als 3- oder höherwertige Säurekomponenten sind beispielsweise 1,2,3-Propantricarbonsäure, Hemimellithsäure, Trimellithsäure, Trimesinsäure oder 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure einsetzbar. 3- oder höherwertige Alkoholkomponenten sind beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Kohlehydrate, wie beispielsweise die monomeren Zuckerverbindungen, insbesondere Glucose.

Gegebenenfalls können als Diolkomponente auch die Umsetzungsprodukte von zwei oder höherwertigen Alkoholen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid eingesetzt werden.

Grundsätzlich ist es auch möglich, Gemische aus mehreren unterschiedlichen Säuren und mehreren unterschiedlichen Alkoholen miteinander umzusetzen.

Die Umsetzung verläuft in der Regel mit einer Stöchiometrie, die es erlaubt, zum einen das gewünschte Molekulargewicht einzustellen (in der Regel etwa 400 bis etwa 10.000, vorzugsweise etwa 500 bis etwa 5.000) und gleichzeitig gewährleistet, daß der Polyester wenigstens eine Hydroxygruppe im Molekül, vorzugsweise als

Endgruppe, aufweist.

Die beschriebenen Polyester werden im Anschluß mit di- oder höherwertigen, beispielsweise Tri- oder Tetraisocyanaten, umgesetzt. Zu diesem Zweck können prinzipiell alle aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Bevorzugte Polyisocyanate sind beispielsweise Hexamethylen-diisocyanat-1,6, 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat, und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (MDI). Wird Toluylen-diisocyanat eingesetzt, so handelt es sich vorzugsweise um ein Isomerengemisch, welches das 2,4- und das 2,6-Isomere in einem Verhältnis von etwa 80 zu etwa 20 aufweist.

Die Polyurethane liegen beispielsweise in dispergierter Form vor, wobei Wasser als kontinuierliche Phase bevorzugt ist. In der Regel werden anionische Emulgatoren eingesetzt.

Es ist besonders bevorzugt, wenn die Polyurethandispersionen einen Feststoffgehalt von etwa 35 bis etwa 65 % aufweisen, eine Viskosität (nach DIN 53019) von weniger als etwa 1000 mPas, vorzugsweise etwa 100 bis etwa 900 mPas und besonders bevorzugt etwa 200 bis etwa 800 mPas aufweisen. Der pH-Wert liegt bevorzugt in einem Bereich von etwa 5 bis etwa 9, besonders bevorzugt bei etwa 6,5 bis etwa 7,5. Die Mindestfilmbildetemperatur (DIN 53787) der bevorzugten Polyurethandispersionen liegt zwischen etwa 2 und etwa 10 °C, vorzugsweise bei etwa 4 bis etwa 6 °C und besonders bevorzugt bei etwa 5 °C. Der Erweichungspunkt der aus diesen Polyurethandispersionen erhältlichen Filme kann nach ASTM D 816 mehr als 100 °C betragen, bevorzugt ist es jedoch wenn der Erweichungspunkt etwa 80 °C oder darunter beträgt, beispielsweise etwa 60 °C.

Beispiele für im Handel erhältliche, im Rahmen der Erfindung einsetzbare Polyurethandispersionen sind Dispercoll® U 42, Dispercoll® U 53, Dispercoll® U 54, Dispercoll® KA 8481 der Firma BAYER, Quilastic® DEP-172 und/oder Quilastic® 144-66. Besonders bevorzugt ist Dispercoll® U 53.



Ebenfalls als Klebstoff einsetzbar sind Polyolefine oder Polyamide, wobei diese insbesondere als Schmelzklebstoffe eingesetzt werden.

Die Polyacrylsäureester werden ebenfalls vorzugsweise als wäßrige Dispersion eingesetzt. Es ist besonders bevorzugt, wenn die Dispersion auf der Basis von anionischen Emulgatoren aufgebaut ist. Vorzugsweise handelt es sich bei den Polyacrylatdispersionen um Polymerdispersionen, die an sich schon als Klebstoffe, sogenannte Acrylat-Klebstoffe, eingesetzt werden können. Vorzugsweise basieren Polyacrylate auf Acrylsäureestern, vorzugsweise Methyl-, Ethyl-, n-Butyl-, iso-Butyl- oder 2-Ethylhexylestern der Acrylsäure. Es ist ebenfalls möglich, zusammen mit oder anstelle der Acrylsäureester die entsprechenden Ester der Methacrylsäure einzusetzen. Die Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester können mit weiteren Substanzen, die eine olefinisch ungesättigte Doppelbindung aufweisen, copolymerisiert sein. Bevorzugt sind dies beispielsweise Vinylester von Carbonsäuren, beispielsweise Vinylacetat, oder Styrol.

Gegebenenfalls können die Polyacrylate funktionelle Gruppen aufweisen, die eine nachträgliche Vernetzung, beispielsweise durch Temperaturerhöhung, erlauben. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um funktionelle Gruppen, die durch Zugabe einer geringen Menge einer katalytisch wirksamen Substanz durch Temperaturerhöhung vernetzbar sind. Besonders bevorzugt ist es, wenn als Katalysator eine Säure eingesetzt wird oder eine andere Verbindung, die durch Temperaturerhöhung in geeigneter Umgebung, beispielsweise wäßriger Umgebung, eine Säure freisetzen kann. Bevorzugt sind hierbei Verbindungen wie Oxalsäure, Ammoniumchlorid, Magnesiumchlorid und/oder Diammonium-phosphat.

Die Polyacrylatdispersionen weisen vorzugsweise bei 23 °C eine Viskosität (DIN 53019) von etwa 20 bis etwa 5.000 mPas auf. Der pH-Wert der bevorzugten Dispersionen beträgt in der Regel etwa 2 bis etwa 9, bevorzugt etwa 2,5 bis etwa 8. Die Mindestfilmbildetemperatur (DIN 53787) liegt bei allen eingesetzten Polyacrylatdispersionen unterhalb von etwa 1 °C, bevorzugt unterhalb von etwa 0 °C. Die Polyacrylate weisen in der Regel eine Glasübergangstemperatur von

weniger als etwa  $-20^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise weniger als  $-30^{\circ}\text{C}$  und besonders bevorzugt weniger als  $-35^{\circ}\text{C}$ , beispielsweise  $-40^{\circ}\text{C}$  oder  $-45^{\circ}\text{C}$ , auf. Die mittlere Teilchengröße der dispergierten Polyacrylatpartikel liegt vorzugsweise bei weniger als etwa  $70\text{ }\mu\text{m}$ , bevorzugt weniger als etwa  $65\text{ }\mu\text{m}$ .

Bevorzugt eingesetzte Handelsprodukte sind beispielsweise unter dem Namen Acronal® V 205 von der Firma BASF oder unter dem Namen Quiacryl® 126-07 von der Firma Merquinsa oder unter dem Namen Plextol® E 220 von der Firma Röhm erhältlich.

EVA-Copolymere sind Copolymere aus Ethylen und Vinylacetat. Die beiden Monomere lassen sich radikalisch initiiert in beliebigen Mengenverhältnissen copolymerisieren. Dabei resultieren Copolymere mit statistischer Anordnung der Monomerbausteine in den Polymerketten. Die Eigenschaften der EVA-Copolymere lassen sich über das Molverhältnis von Ethylen zu Vinylacetat in weiten Grenzen variieren. So sind beispielsweise Produkte mit einem Ethylengehalt von weniger als 30 Gew.-% teilkristallin und thermoplastisch, solche mit einem Vinylacetat von etwa 40 bis etwa 70 Gew.-% sind weitgehend amorph. Die Herstellung der EVA-Copolymere erfolgt in der Regel durch Masse-, Emulsions- oder Lösungspolymerisation. Das Molekulargewicht der im Rahmen der Erfindung eingesetzten EVA-Copolymere liegt zwischen etwa 10.000 und etwa 1.500.000. Vorzugsweise liegen die EVA-Copolymere als wäßrige Dispersion mit einem Festkörpergehalt zwischen etwa 40 und etwa 70 Gew.-%, vorzugsweise etwa 50 bis etwa 60 Gew.-% vor. Die Viskosität (nach ISO 2555 bei  $23^{\circ}\text{C}$ , Brookfield (RVT), 20 U/min, Spindel 4) beträgt etwa 2.000 bis etwa 13.000 mPas, beispielsweise können Dispersionen mit einer Viskosität von etwa 4.000 bis etwa 6.000 mPas, etwa 6.000 bis etwa 12.000 mPas oder etwa 2.500 bis etwa 4.000 mPas eingesetzt werden. Der pH-Wert der Dispersionen liegt zwischen etwa 3 und etwa 6, vorzugsweise zwischen etwa 3,8 und etwa 4,8. Die Dispersionen ergeben opake, transparente oder klare Filme und weisen in der Regel eine Mindestfilmbildetemperatur von weniger als  $5^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise weniger als etwa  $3^{\circ}\text{C}$  und besonders bevorzugt etwa  $0^{\circ}\text{C}$  auf. Die Filme weisen eine Reißfestigkeit (Normklima  $23^{\circ}\text{C}/50\%$  RLF,

nach DIN 50014) von zwischen etwa 2,5 und etwa 9 N/mm<sup>2</sup> auf. Beispielsweise sind Dispersionen einsetzbar, die Filme mit einer Reißfestigkeit von etwa 3 N/mm<sup>2</sup>, 6 N/mm<sup>2</sup> oder etwa 8 N/mm<sup>2</sup> ergeben. Die Reißdehnung (bestimmt nach DIN 50014 bei Normklima 23 °C/50% RLF) sollte für die aus den Dispersionen hergestellten Filme etwa 500 bis etwa 900 % betragen. Die Filme sollten eine Kältebruchtemperatur (DIN 53372) von höchstens etwa 4 °C aufweisen.

Der erfindungsgemäße Klebstoff kann noch weitere Komponenten, beispielsweise Netzmittel, Verdickungsmittel, Konservierungsmittel oder Entschäumer enthalten.

Netzmittel werden zur Verbesserung der Untergrundbenetzung in wäßrigen System eingesetzt, im vorliegenden Fall wird durch Netzmittel die Benetzung des thermoplastischen Verbundmaterials und der damit zu verklebenden Oberfläche verbessert. Als Netzmittel sind grundsätzlich alle Tenside einsetzbar, welche die Stabilität der Klebstoffdispersion nicht negativ beeinflussen, vorzugsweise werden jedoch polyethermodifizierte Dimethylpolysiloxane als Netzmittel eingesetzt. Besonders geeignet ist das im Handel erhältliche Produkt BYK®-346, von der Firma BYK-Chemie GmbH oder Lumiten® IRA.

Als Verdickungsmittel werden organische, hochmolekulare Stoffe eingesetzt, die Wasser aufsaugen und dabei aufquellen und schließlich in zähflüssige Lösungen übergehen. Als Verdickungsmittel einsetzbar sind beispielsweise natürliche Verdickungsmittel, wie Agar-Agar, Carragen, Tragant, Gummiarabicum, Alginate, Pectine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine oder Casein. Weiterhin einsetzbar sind abgewandelte Naturstoffe wie beispielsweise Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether.

Ebenfalls einsetzbar und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind organische, synthetische Verdickungsmittel wie Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und einige Vinylpolymere, wobei Verdickungsmittel wie Polyvinylalkohol oder Polycarbonsäuren, beispielsweise carboxylgruppenhaltige

Acrylestercopolymere, oder Vinylpyrrolidoncopolymere, bevorzugt sind. Die Verdickungsmittel werden als wäßrige Lösung oder wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von in der Regel etwa 20 bis etwa 40 Gew.-%, vorzugsweise etwa 25 bis etwa 30 Gew.-% eingesetzt. Handelsübliche Verdickungsmittel, die im Rahmen der Erfindung einsetzbar sind, sind beispielsweise Collacral®VL von der Firma BASF oder Latekoll®D von der Firma BASF.

Als Entschäumer ist beispielsweise Agitan®281 (Münzing Chemie) einsetzbar.

Als Konservierungsmittel ist beispielsweise Aktizid®RS (Thorchemie) geeignet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die oben genannten Klebstoffe als Schmelzklebstoffe in entsprechender Rezeptur eingesetzt.

Der Klebstoff wird auf die mit dem thermoplastischen Verbundmaterial zu beschichtende Unterlage, vorzugsweise eine Preßspanplatte, mittels einer Sprühpistole oder einem anderen geeigneten Hilfsmittel aufgetragen.

Nach einer Trocknungszeit von nicht unter 30 Minuten werden die Abschnitte des erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterials auf die zu beschichtende Unterlage aufgelegt und bei einer Temperatur von etwa 80 bis etwa 100 °C gepreßt. Die Preßzeit beträgt zwischen etwa 10 und etwa 240, vorzugsweise zwischen etwa 30 und etwa 120 Sekunden, je nach Dicke des Abschnitts. Der Preßdruck liegt bei etwa 2 bis etwa 10, vorzugsweise bei etwa 3 bis etwa 6 bar.

Wenn die o.g. Klebstoffe als Schmelzklebstoffe eingesetzt werden, so entfällt die genannte Trocknungszeit. In Abhängigkeit von der offenen Zeit der Schmelzklebstoffe sollten die Abschnitte möglichst schnell mit der Unterlage in Kontakt gebracht und verpreßt werden. Der Einsatz von Schmelzklebstoffen ist beispielsweise dann besonders angebracht, wenn Strangmaterialien, beispielsweise Strangprofile, mit dem erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterial diskontinuierlich oder kontinuierlich beschichtet werden sollen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen mit dem erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterial, bei dem die Verbindung zwischen erfindungsgemäßigem Verbundmaterial und Gegenstand mittels Schmelzklebstoff erfolgt.

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundmaterials oder eines erfindungsgemäß hergestellten thermoplastischen Verbundmaterials zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen, insbesondere zur Profilmantelung von Wand- Boden- und Deckenpaneelen, Möbelfronten mit oder ohne Innenradien, zur Kantenanleimung, oder zur Oberflächenbeschichtung von Innenräumen von motorgetriebenen Kraftwagen, beispielsweise von Armaturentafeln, Türspiegeln, Säulen, Zierleisten, Schalthebeln, Hutablagen, Kofferraumapplikationen und dergleichen.

Vorzugsweise wird das thermoplastische Verbundmaterial im Tiefziehverfahren unter Anlegen eines Vakuums aufgebracht. Das thermoplastische Verbundmaterial liegt dabei vorzugsweise in Form von Folien einer Stärke von etwa 0,5 mm bis etwa 1,0 mm, vorzugsweise etwa 0,6 mm bis etwa 0,8 mm, vor.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das erfindungsgemäße thermoplastische Verbundmaterial eine Oberflächenbeschichtung auf, die beispielsweise zur Versiegelung des Materials dienen kann. Als Oberflächenbeschichtung eignen sich beispielsweise dünne Folien aus Polyurethan, Polyester, Polyolefinen oder dergleichen, die mit einem geeigneten Klebstoff auf die Oberfläche des erfindungsgemäßen thermoplastischen Verbundwerkstoffs kaschiert werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist damit auch ein erfindungsgemäßer thermoplastischer Verbundwerkstoff, der auf mindestens einer Oberfläche mit einer Polymerfolie, insbesondere aus Polyurethan, Polyester oder Polyolefinen, kaschiert

ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Folie Farbstoffe oder Pigmente. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist die Folie ein Oberflächenprofil auf, beispielsweise Narben oder Noppen.

### Patentansprüche

1. Thermoplastisches Verbundmaterial, enthaltend

a) mindestens 15 Gew.-% eines organischen Fasermaterials oder eines Gemischs aus zwei oder mehr organischen Fasermaterialien als Komponente A

und

b) mindestens 15 Gew.-% eines thermoplastischen Bindemittels als Komponente B,

wobei das Bindemittel mindestens 10 Gew.-% eines Polymeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyurethanen, Polyestern, Polyamiden, Polyolefinen, Polyvinylestern, Polyethern, Polystyrolen, Styrol-Olefin-Copolymeren, Polyacrylaten oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, oder Gemischen oder Copolymeren aus zwei oder mehr der genannten Polymeren, enthält, und nicht ausschließlich aus zwei verschiedenen Polyacrylaten besteht.

2. Verbundmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 15 bis 45 Gew.-% organisches Fasermaterial als Komponente A enthält.

3. Verbundmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens 40 Gew.-% thermoplastisches Bindemittel als Komponente B enthält.

4. Verbundmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Bindemittel zu mindestens 30 Gew.-% Polyvinylacetat enthält.

5. Verbundmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Bindemittel zu mindestens 10 Gew.-% ein Copolymeres aus Butadien und Styrol enthält.
6. Verbundmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-% anorganische Salze, kationische Polymere, Konservierungsmittel, Farbstoffe, natürliche und/oder synthetische Fette, Paraffine, natürliche und/oder synthetische Öle, Siliconöle, ionische und/oder nichtionische Tenside enthält.
7. Verbundmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A Kunststoffasern, Pflanzenfasern oder tierische Fasern enthalten sind.
8. Verbundmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A Lederfasern enthalten sind.
9. Verbundmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern der Komponente A eine gestreckte Länge von etwa 0,1 bis etwa 15 mm aufweisen.
10. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Verbundmaterials, enthaltend
  - a) mindestens 15 Gew.-% eines organischen Fasermaterials oder eines Gemischs aus zwei oder mehr organischen Fasermaterialien als Komponente A
  - und
  - b) mindestens 15 Gew.-% eines thermoplastischen Bindemittels als Komponente B,

bei dem Fasern mit einer gestreckten Faserlänge von 0,1 bis 15 mm als



Komponente A, gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge aufeinanderfolgend mit einer Polymerdispersion oder einem Gemisch aus zwei oder mehr Polymerdispersionen, jeweils enthaltend mindestens ein Polymeres, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyurethanen, Polyestern, Polyamiden, Polyolefinen, Polyvinylestern, Polyethern, Polystyrolen, Styrol-Olefin-Copolymeren, Polyacrylaten oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, oder Gemischen oder Copolymeren aus zwei oder mehr der genannten Polymeren, wobei die Dispersion oder die Dispersionen nicht ausschließlich aus zwei verschiedenen Polyacrylaten bestehen, zu einer Mischung vermischt wird, so daß die in der Dispersion oder den Dispersionen enthaltenen polymeren Komponente B bilden, und anschließend die Mischung mit einer wäßrigen Lösung eines Aluminium- oder eines Kupfersalzes behandelt, entwässert und getrocknet wird.

11. Verwendung eines thermoplastischen Verbundmaterials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 oder eines thermoplastischen Verbundmaterials hergestellt nach Anspruch 10, zur Profilummantelung von Wand- Boden- und Deckenpaneelen, zur Oberflächenbeschichtung von Möbelfronten mit oder ohne Innenradien, zur Kantenanleimung, zur Oberflächenbeschichtung von Teilen in Innenräumen motorgetriebener Kraftwagen.
12. Thermoplastischer Verbundwerkstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 oder hergestellt gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß er auf mindestens einer Oberfläche mit einer Polymerfolie kaschiert ist.
13. Verfahren zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen mit einem thermoplastischen Verbundmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 oder 12 oder hergestellt nach Anspruch 10, bei dem die Verklebung zwischen thermoplastischem Verbundmaterial und der Oberfläche des Gegenstands mittels Schmelzklebstoff erfolgt.



1  
2  
3

4  
5  
6  
7